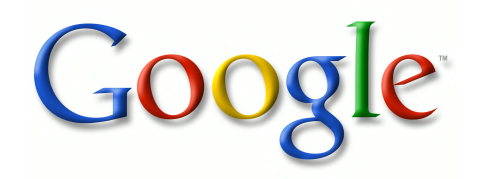
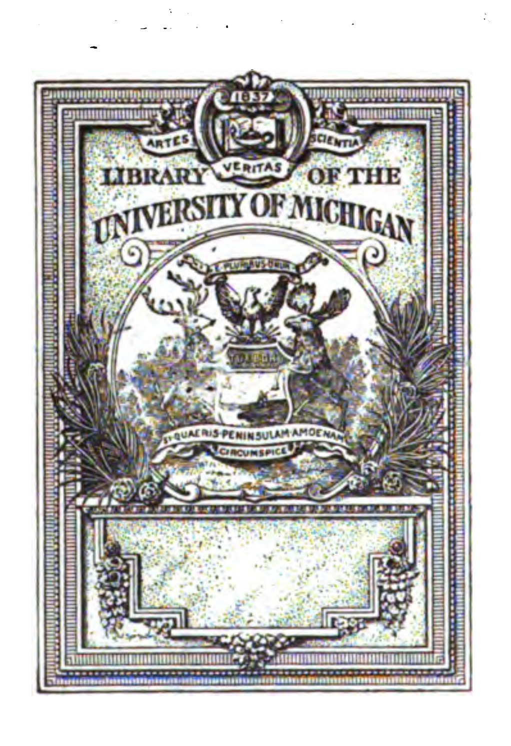

Google


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

HUITIÈME SÉRIE.

1908.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

MASCART ET HALLER.

HUITIÈME SÉRIE. — TOME XV.

PARIS,

MASSON ET CIE, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain, 120

(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1908

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPOSÉS SULFURÉS ET SÉLÉNIÉS DANS LA SÉRIE AROMATIQUE;

PAR M. F. TABOURY.

La préparation des composés sulfurés et séléniés par les méthodes connues jusqu'à ce jour était longue et fastidieuse, je me suis proposé d'obtenir ces mêmes composés en généralisant la méthode indiquée par M. Bodroux pour la préparation des phénols, à partir des combinaisons organomagnésiennes mixtes de M. Grignard.

Dans le présent travail, j'exposerai les recherches que j'ai effectuées sur ce sujet au laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université de Poitiers.

DÉRIVÉS SULFURÉS.

CHAPITRE I.

Action du soufre sur les combinaisons organomagnésiennes.

Si, après avoir préparé une solution éthérée d'une combinaison organomagnésienne mixte d'après la méthode qu'indique M. Grignard, en faisant agir sur le magnésium un dérivé halogéné d'un hydrocarbure aromatique en solution dans l'éther, on projette du soufre

pulvérisé ([1]), par petites portions, dans le liquide, une réaction énergique se manifeste très rapidement. Chaque addition du métalloïde détermine une effervescence ; la masse s'échauffe et une portion de l'éther est vaporisée.

Pendant cette opération, on remarque, dans un certain nombre de cas, que le liquide blanchit, puis, à mesure que la fin de la réaction s'avance, il s'épaissit et souvent se prend en masse.

Avec le même organomagnésien, il m'est arrivé aussi d'obtenir : tantôt des solutions limpides, tantôt des liquides pâteux, tantôt un produit presque solide. J'ai, cependant, opéré toujours dans des conditions qui m'ont paru identiques et, selon toute apparence, ces différences de résultats doivent provenir de la disparition d'une certaine quantité d'éther qui n'a pu être condensée par le réfrigérant, durant les réactions. Je dois ajouter que ces divers produits, traités par l'eau acidulée, m'ont fourni les mêmes dérivés.

Le mode opératoire que j'ai employé est le suivant :

Préparation des complexes sulfurés. Mode opératoire. — Lorsqu'on prépare un organomagnésien d'après la méthode qu'indique M. Grignard, en opérant avec les dérivés halogénés dans le noyau des hydrocarbures aromatiques, la réaction s'amorce, en général, très difficilement, même lorsque l'opération se fait dans des appareils et avec des produits bien secs. C'est ainsi qu'avec le monobromonaphtalène α, il m'a fallu chauffer le mélange d'hydrocarbure halogéné, d'éther et de magnésium, pendant 1 heure 45 minutes avant que commençât la réaction. Elle a lieu immédiatement par addition de 1^{cm^3} de brome.

Dans mes premières expériences, j'ai opéré ainsi qu'il suit :

Dans un ballon de $1^l,5$ de capacité fermé par un bou-

([1]) Le soufre employé était du soufre octaédrique obtenu par cristallisations répétées du soufre en canon dans CS^2.

chon que traverse : 1° un entonnoir à brome; 2° un tube assez large relié à un réfrigérant à boules, on place le magnésium en tournure, puis on introduit une petite quantité de dérivé halogéné aromatique en solution éthérée, et enfin 1^{cm^3} de brome. La liqueur brunit immédiatement, s'échauffe puis, au bout de quelques minutes, la coloration disparaît et la réaction continue d'une manière régulière. On achève alors d'introduire la solution éthérée par petites portions, de façon à maintenir l'ébullition et l'on termine en chauffant au bain-marie pendant 30 minutes. Lorsque le liquide est revenu à la température ordinaire, on ajoute peu à peu la quantité de soufre nécessaire. Chacune de ces additions provoque une ébullition énergique de l'éther, et l'on a soin, chaque fois, d'agiter le mélange pour permettre au précipité blanc grisâtre qui se forme de se répartir uniformément dans la masse. La réaction est achevée en chauffant au bain-marie pendant 30 minutes.

Cette manière d'agir oblige l'expérimentateur à ouvrir et à refermer fréquemment le ballon. Pour éviter ces manœuvres, j'ai constaté qu'il était préférable d'intervertir les conditions de la réaction et de faire tomber l'organomagnésien, préparé à part, par petites portions, dans l'éther tenant du soufre en suspension. Le contact intime entre les différentes substances était assuré au moyen d'un agitateur à ailettes dont la tige se trouvait disposée suivant l'axe du réfrigérant placé verticalement. On terminait comme précédemment.

En conduisant les préparations comme je viens de l'indiquer, j'ai toujours remarqué que pour 1^{mol} d'organomagnésien 1^{at} de soufre entrait en combinaison. En effet, c'est à peine si, en opérant avec ces proportions, on retrouve à la fin de l'opération une petite quantité de soufre non employé. Il est facile de s'expliquer comment ce métalloïde n'est pas totalement utilisé.

La dissolution ne renferme jamais la quantité d'organomagnésien qu'elle doit contenir.

En effet :

1° Malgré toutes les précautions prises, les appareils et les produits employés renferment souvent des traces d'humidité;

2° A côté de la réaction normale, il y a toujours la réaction secondaire

$$\begin{matrix} R - X \\ R - X \end{matrix} + Mg = Mg\begin{matrix} \diagup X \\ \diagdown X \end{matrix} + R - R.$$

Pour ces deux raisons, on a une perte en organomagnésien qui se traduit par une diminution du poids du soufre utilisé. Nous sommes donc fondés à admettre que 1^{at} de soufre réagit sur 1^{mol} d'organomagnésien, et à exprimer la réaction par l'équation suivante :

$$(1) \qquad Mg\begin{matrix} \diagup Br \\ \diagdown R \end{matrix} + S = Mg\begin{matrix} \diagup Br \\ \diagdown S - R, \end{matrix}$$

équation qui nous permettra, en outre, d'expliquer très simplement la formation des thiols, des sulfures mixtes et des éthers-sels obtenus au cours de ces recherches.

Réactions secondaires dans l'action du soufre sur les organomagnésiens. — Si le soufre réagissait sur les organomagnésiens uniquement comme l'indique la formule (1), le complexe formé fournirait, après avoir été détruit par l'eau acidulée, uniquement un thiol soluble dans les alcalis

$$Mg\begin{matrix} \diagup Br \\ \diagdown S - R \end{matrix} + HCl = Mg\begin{matrix} \diagup Br \\ \diagdown Cl \end{matrix} + R - S - H.$$

Mais, dans ces conditions, on constate un dégagement quelquefois très abondant d'hydrogène sulfuré. De plus, les bases ne dissolvent pas entièrement les composés formés.

Le résidu qu'elles laissent est constitué par :

1° L'hydrocarbure RH provenant de la destruction par l'eau de l'organomagnésien qui n'a pas réagi sur le soufre;

2° L'hydrocarbure R — R provenant d'une réaction secondaire lors de la préparation de l'organomagnésien;

3° Du sulfure R — S — R;

4° Du disulfure R — S — S — R.

Dans toutes les opérations que j'ai faites, je n'ai pu arriver à caractériser les sulfures R — S — R. Cela doit provenir de la faible quantité de produit qui se forme en suivant la marche indiquée plus haut. Cependant, je tiens à signaler la formation de ces corps, quelques-uns d'entre eux ayant été décelés par MM. Wuytz et Cosyns [1].

Nous verrons, du reste, lors de l'étude des composés séléniés, que dans certains cas il se forme des quantités notables de séléniures.

MM. Wuytz et Cosyns, séparant leurs produits par distillation, considèrent le sulfure obtenu comme un produit de destruction du disulfure.

On pourrait peut-être se rendre compte de la formation du sulfure de la façon suivante :

Sur 2^{mol} d'organomagnésien, 2^{at} de soufre réagissent en donnant le sulfure et une combinaison magnésienne sulfurée :

$$\begin{matrix} Mg\langle^{Br}_{R} \\ Mg\langle^{Br}_{R} \end{matrix} + \begin{matrix} S \\ S \end{matrix} = R - S - R + \begin{matrix} Mg\langle^{Br} \\ \quad\rangle S \\ Mg\langle_{Br} \end{matrix}$$

Celle-ci, détruite par les acides, dégage de l'hydrogène sulfuré :

$$\begin{matrix} Mg\langle^{Br} \\ \quad\rangle S \\ Mg\langle_{Br} \end{matrix} + \begin{matrix} HCl \\ HCl \end{matrix} = 2\,Mg\langle^{Br}_{Cl} + H^2S.$$

Cette manière d'envisager les faits permet d'expliquer

[1] Wuytz et Cosyns, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3e série, t. XXIX, p. 689.

de la même façon la formation de séléniure lors de l'action du sélénium sur les combinaisons organomagnésiennes. L'hypothèse de MM. Wuytz et Cosyns ne serait pas applicable dans ce cas. J'ai, en effet, été amené à séparer le séléniure du diséléniure en traitant leur mélange par l'hydrogène naissant qui a transformé le diséléniure en sélénol et laissé le séléniure intact. On ne peut donc admettre, dans ce cas, que ce dernier résulte d'une pyrogénation.

Quant à la formation du disulfure, MM. Wuytz et Cosyns l'envisagent de la façon suivante :

Outre la formation régulière du complexe

$$Br - Mg - S - R,$$

ils admettent que 2^{at} de soufre se fixent sur 1^{mol} d'organomagnésien :

$$Mg\begin{matrix}\diagup Br \\ \diagdown R\end{matrix} + \begin{matrix} S \\ S \end{matrix} = Mg\begin{matrix}\diagup Br \\ \diagdown S - S - R\end{matrix}$$

Le complexe formé, détruit par l'eau acidulée, donne

$$Mg\begin{matrix}\diagup Br \\ \diagdown S - S - R\end{matrix} + HCl = Mg\begin{matrix}\diagup Br \\ \diagdown Cl\end{matrix} + R - S - SH.$$

Le corps $R - S - S - H$ très instable réagit sur le thiol obtenu par la réaction normale avec formation de disulfure et dégagement d'hydrogène sulfuré

$$R - S - S - H + R - S - H = H^2S + R - S - S - R.$$

Ils admettent de même la formation d'un trisulfure $R - S - S - S - R$ de la façon suivante :

$$R - S - S - H + R - S - S - H = H^2S + R - S - S - S - R.$$

L'explication paraît bien plus simple, si l'on suppose que 3^{at} de soufre réagissent sur 2^{mol} d'organomagnésien. Outre le disulfure, il se forme une combinaison magnésienne sulfurée qui, détruite par les acides étendus, laisse dé-

gager de l'hydrogène sulfuré

$$\begin{matrix} Mg\begin{matrix}\diagup Br\\ \diagdown R\end{matrix} \\ Mg\begin{matrix}\diagup Br\\ \diagdown R\end{matrix}\end{matrix} + \begin{matrix}S\\S\\S\end{matrix} = R - S - S - R + \begin{matrix}Mg\diagup Br\\ \quad\rangle S\\ Mg\diagdown Br\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}Mg\diagup Br\\ \quad\rangle S\\ Mg\diagdown Br\end{matrix} + \begin{matrix}HCl\\HCl\end{matrix} = 2Mg\begin{matrix}\diagup Br\\ \diagdown Cl\end{matrix} + H^2S.$$

CHAPITRE II.

a. Produits obtenus à partir des hydrocarbures aromatiques monohalogénés dans le noyau.

Hydrocarbures employés.	Thiols obtenus.	Disulfures obtenus.
Benzène monobromé C^6H^5Br	Thiophénol C^6H^5-SH	$C^6H^5-S-S-C^6H^5$
Toluène bromé (1, 2) $C^6H^4\begin{matrix}\diagup CH^3_{(1)}\\ \diagdown Br_{(2)}\end{matrix}$	Thiocrésol (1, 2) $C^6H^4\begin{matrix}\diagup CH^3_{(1)}\\ \diagdown SH_{(2)}\end{matrix}$	»
Toluène bromé (1, 4) $C^6H^4\begin{matrix}\diagup CH^3_{(1)}\\ \diagdown Br_{(4)}\end{matrix}$	Thiocrésol (1, 4) $C^6H^4\begin{matrix}\diagup CH^3_{(1)}\\ \diagdown SH_{(4)}\end{matrix}$	$C^6H^4\begin{matrix}\diagup CH^3_{(1)}\\ \diagdown S_{(4)}\end{matrix}\text{———}\begin{matrix}{}_{(1)}CH^3\diagdown\\ {}_{(4)}S\diagup\end{matrix}C^6H^4$
Paraxylène monobromé $C^6H^3\begin{matrix}\diagup CH^3_{(1)}\\ -CH^3_{(4)}\\ \diagdown Br_{(2)}\end{matrix}$	Thioxylénol (1, 4, 2) $C^6H^3\begin{matrix}\diagup CH^3_{(1)}\\ -CH^3_{(4)}\\ \diagdown SH_{(2)}\end{matrix}$	$C^6H^3\begin{matrix}\diagup CH^3_{(1)}\\ -CH^3_{(4)}\\ \diagdown S_{(2)}\end{matrix}\text{———}\begin{matrix}{}_{(1)}CH^3\diagdown\\ {}_{(4)}CH^3\\ S_{(2)}\diagup\end{matrix}C^6H^3$
Naphtalène monobromé α $C^{10}H^7Br$	Thionaphtol α $C^{10}H^7-SH$	$C^{10}H^7-S-S-C^{10}H^7$
Parabromobiphényle $C^6H^5_{(1)}-C^6H^4-Br_{(4)}$	Parabiphénylthiol $C^6H^5_{(1)}-C^6H^4SH_{(4)}$	$\begin{matrix}C^6H^5_{(1)}-C^6H^4_{(4)}-S\\ \vert\\ C^6H^5_{(1)}-C^6H^4_{(4)}-S\end{matrix}$

THIOPHÉNOL C^6H^5-SH.

Le monobromobenzène employé dans ces opérations bouillait entre 155° et 156° sous la pression de 760mm.

L'action du soufre sur l'organomagnésien correspondant m'a fourni tantôt une masse blanche pâteuse, tantôt une solution limpide. Dans ce dernier cas, alors que le liquide reste clair, les opérations ultérieures sont facilitées et l'on purifie plus aisément les produits obtenus. Lorsque l'action du soufre sur le phénylbromure de magnésium est terminée, j'introduis par l'entonnoir à brome de l'eau acidulée dans l'appareil même où s'est effectuée l'opération. De l'hydrogène sulfuré se dégage alors en assez grande abondance et le liquide se sépare en deux couches. La partie supérieure contient en solution dans l'éther, outre le thiol, du disulfure de phényle, du benzène et du biphényle. La partie inférieure est constituée par une solution aqueuse d'acide et de sel de magnésium. Après avoir décanté la solution éthérée, je la lave rapidement à l'eau, je sépare le thiol par agitation avec une solution de potasse à 30 pour 100 d'où je le précipite ensuite par addition d'acide.

Le *thiophénol* ainsi obtenu est coloré en brun; je le purifie par entraînement dans un courant de vapeur d'eau. Pour 0,5 molécule-gramme de monobromobenzène (78^g) employé, j'ai recueilli de 15^g à 20^g de thiol qui passe tout entier à la distillation entre 168° et 170° sous la pression de 750^{mm}.

L'analyse m'a donné les résultants suivants : Trouvé pour 100 : H 5,89 ; C 65,11. Calculé pour C^6H^5SH : H 5,45 ; C 65,45.

La solution alcoolique de thiophénol précipite les sels de plomb, d'argent et de mercure.

Le thiophénol se dissout à chaud dans l'acide sulfurique en le colorant d'abord en rouge, puis en bleu ([1]).

Il se transforme au contact de l'air en disulfure de phé-

([1]) Baumann et Preusse, *Hoppe Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie*, t. V, p. 321.

nyle. Ces propriétés sont celles du thiophénol obtenu par plusieurs savants au moyen des diverses méthodes que j'ai rappelées précédemment.

Produit accessoire de la réaction :

Disulfure de phényle

$$C^6H^5 - S - S - C^6H^5.$$

— La solution éthérée, précédemment obtenue, privée de thiophénol, est soumise à l'entraînement par la vapeur d'eau. L'éther chassé, on recueille de petites quantités de benzène provenant de la décomposition par l'eau de l'organomagnésien qui ne s'est pas combiné au soufre, ainsi qu'un peu de bromobenzène qui a échappé à la réaction. Il reste finalement dans le ballon où s'est effectuée la distillation un liquide qui ne tarde pas à se prendre en masse par refroidissement.

Par filtration à la trompe, on sépare une petite quantité d'huile qui souille le produit solide. Celui-ci est dissous dans l'alcool qui l'abandonne par refroidissement sous la forme de fines aiguilles blanches fusibles à 59°-60°.

C'est le disulfure de phényle $C^6H^5 - S - S - C^6H^5$ [1] ainsi que le montre l'analyse : Trouvé pour 100 : H 5,03; C 65,62 ; S 29,12 et 29,70. Calculé pour $[C^6H^5S]^2$: H 4,58; C 66,05; S 29,37.

La méthode de séparation des divers produits qui se sont formés dans l'opération précédente (thiophénol, benzène, monobromobenzène, disulfure de phényle) est celle que j'ai appliquée d'une façon générale dans l'étude des corps qui vont suivre.

---

(1) VOGT, *Liebig's Annalen*, t. CXIX, p. 148.

ORTHOTHIOCRÉSOL $C^6H^4\begin{cases}CH^3_{(1)}\\SH_{(2)}\end{cases}$

Liquide limpide, bouillant à 194°-195°, sous la pression de 760mm. C'est le point d'ébullition indiqué par Bourgeois ([1]) pour l'orthothiocrésol. L'analyse m'a fourni les résultats suivants : Trouvé pour 100 : H 6,39; C 68,10. Calculé pour $CH^3 - C^6H^4SH$: H 6,29; C 67,74.

Le rendement en thiol en opérant sur 0,5 molécule-gramme est de 20 pour 100.

De même que le thiophénol, il donne avec l'acide sulfurique à chaud une coloration bleue.

PARATHIOCRÉSOL $C^6H^4\begin{cases}CH^3_{(1)}\\SH_{(4)}\end{cases}$

Cristallise dans un mélange d'eau et d'alcool en belles lamelles nacrées, d'une odeur désagréable, fusibles à 42°-43°, Rendement 35 pour 100.

Analyse. — Trouvé pour 100 : S 25,54. Calculé pour $CH^3 - C^6H^4 - SH$: S 25,80.

Oxydé en solution potassique par l'eau oxygénée, il se transforme en disulfure de diparadicrésyle fusible à 46°.

Ce thiol déjà préparé par plusieurs auteurs ([2]) donne en présence d'acide sulfurique concentré et chaud une coloration bleue.

Produits accessoires de la réaction.

La solution éthérée séparée du thiol laisse déposer par évaporation un peu de diparabicrésyle. Le résidu liquide traité par l'hydrogène naissant pour transformer le disulfure de diparacrésyle en thiol facile à séparer, soumis ensuite à la distillation dans le vide ne m'a pas fourni de produit défini.

([1]) BOURGEOIS, *Rec. trav. ch. Pays-Bas*, t. XVIII, p. 447.
([2]) JAWORSKY, *Zeitschrift für Chemie*, 1865, p. 222.

PARATHIOXYLÉNOL $C^6H^3 \begin{cases} CH^3_{(1)} \\ CH^3_{(4)} \\ SH_{(2)} \end{cases}$

Liquide déjà préparé par Gattermann ([1]) qui, après entraînement par la vapeur d'eau, bout à 204°-205° sous la pression de 760mm.

Analyse. — Trouvé pour 100 : S 23,40. Calculé pour $(CH^3)^2—C^6H^3—SH$: S 23,18.

Produits accessoires de la réaction :

Disulfure de paraxylyle

$$(CH^3)^2 = C^6H^3 — S — S — C^6H^3 = (CH^3)^2.$$

— Le liquide séparé du thiol et contenant le disulfure a été réduit par l'hydrogène naissant. Le thiol formé, oxydé par l'eau oxygénée, a fourni le disulfure qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 46°-47°.

Analyse. — Trouvé pour 100 : S 23,49. Calculé pour $[(CH^3)^2 = C^6H^3 — S]^2$: S 23,35.

THIONAPHTOL α $C^{10}H^7SH_{(4)}$.

Liquide huileux qui bout sous la pression de 760mm à 285°. Je l'ai identifié avec le thionaphtol α obtenu par Schertel ([2]) et d'autres savants en préparant son éther benzoïque, en faisant agir le chlorure de benzoyle sur le thiol en présence de chlorure de zinc. Par cristallisation dans l'alcool, le thiobenzoate d'α-naphtyle se présente sous la forme de petites aiguilles blanches fusibles à 117°-118° ([3]).

([1]) GATTERMANN, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXXII, p. 1147.

([2]) SCHERTEL, *Liebig's Annalen der Chimie*, t. CXXXII, p. 91.

([3]) KRAFFT et SCHÖNHERR, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXII, p. 822.

Produit accessoire de la réaction :

Disulfure d'α-naphtyle

$C^{10}H^7 - S - S - C^{10}H^7$.

— Le liquide, débarrassé du thiol, soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau qui sépare un peu de naphtalène, se solidifie par refroidissement. Le produit constitué par du disulfure de naphtyle α fond, après cristallisation dans l'alcool, à 85°-86° (1).

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 5,10; C 75,38. Calculé pour $[C^{10}H^7S]^2$: H 4,40; C 75,47.

PARABIPHÉNYLTHIOL $C^6H^5 - C^6H^4 - SH$.

Précipité de sa solution alcaline et purifié par distillation dans un courant de vapeur d'eau, ce corps cristallise dans l'alcool et fond à 111°-112° (2).

Analyse. — Trouvé pour 100 : S 17,39. Calculé pour $C^6H^5 - C^6H^4 - SH$: S 17,20.

Produit accessoire de la réaction :

Disulfure de p-biphényle

$C^6H^5 - C^6H^4 - S - S - C^6H^4 - C^6H^5$.

— La portion insoluble dans la potasse après plusieurs cristallisations dans l'alcool, se présente sous la forme d'un corps solide blanc fusible à 48°-50°. C'est le disulfure de *p*-biphényle.

Analyse. — Trouvé pour 100 : S 17,40. Calculé pour $[C^6H^5 - C^6H^4S]^2$: S 17,29.

(1) SCHERTEL, *Liebig's Annalen*, t. CXXXII, p. 91.

(2) GABRIEL et DEUTSCH, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 386.

b. Produits obtenus à partir des hydrocarbures aromatiques dihalogénés dans le noyau.

M. Bodroux a montré [1] que, lorsqu'un hydrocarbure aromatique dibromé ou chlorobromé dans le noyau, dissous dans l'éther, est mis en présence de magnésium, un atome de brome réagit de la façon suivante :

$$R\left\langle\begin{matrix}Br\\X\end{matrix}\right. + Mg = Mg\left\langle\begin{matrix}Br\\R - X\end{matrix}\right.,$$

X représentant du chlore ou du brome.

L'action du soufre sur ces composés organomagnésiens devait me fournir des thiols et des disulfurès chlorés ou bromés. C'est, en effet, ce qui a lieu.

Le Tableau suivant résume les résultats fournis par cette méthode :

Hydrocarbure employé.	Thiol obtenu.	Disulfure obtenu.
Paradibromobenzène	Parabromothiophénol	Diparabromodisulfure de phényle
$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}Br_{(1)}\\Br_{(4)}\end{matrix}\right.$	$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}Br_{(1)}\\SH_{(4)}\end{matrix}\right.$	$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}Br_{(1)} & {}_{(1)}Br\\S_{(4)} - & {}_{(4)}S\end{matrix}\right\rangle C^6H^4$
Parachlorobromobenzène	Parachlorothiophénol	Diparachlorodisulfure de phényle
$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}Cl_{(1)}\\Br_{(2)}\end{matrix}\right.$	$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}Cl_{(1)}\\SH_{(4)}\end{matrix}\right.$	$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}Cl_{(1)} & {}_{(1)}Cl\\S_{(4)} - & {}_{(4)}S\end{matrix}\right\rangle C^6H^4$
Dibromonaphtalène $\alpha_1\alpha_2$	Bromothionaphtol $\alpha_1\alpha_2$	Diparabromodisulfure de naphtyle
$C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}Br\alpha_1\\Br\alpha_2\end{matrix}\right.$	$C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}Br\alpha_1\\SH\alpha_2\end{matrix}\right.$	$C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}Br\alpha_1 & \alpha_1Br\\S\alpha_2 - & \alpha_2S\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^6$
Chlorobromonaphtalène $\alpha_1\alpha_2$	Chlorothionaphtol $\alpha_1\alpha_2$	Diparachlorodisulfure de naphtyle
$C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}Cl\alpha_1\\Br\alpha_2\end{matrix}\right.$	$C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}Cl\alpha_1\\SH\alpha_2\end{matrix}\right.$	$C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}Cl\alpha_1 & \alpha_1Cl\\S\alpha_2 - & \alpha_2S\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^6$

(1) Bodroux, *B. Soc. ch.*, 3e série, t. XXXI, p. 24.

PARABROMOTHIOPHÉNOL $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup Br_{(1)} \\ \diagdown SH_{(4)} \end{smallmatrix}$.

Purifié par cristallisation dans l'alcool, le parabromothiophénol se présente sous la forme de paillettes blanches semblables à celles de la naphtaline, d'odeur très prononcée et fusibles à 70°-71°. (Rendement: 34 pour 100)(1).

Analyse. — Trouvé pour 100 : 42,27 et 42,12. Calculé pour $Br - C^6H^4 - SH$: Br 42,32.

Produit accessoire de la réaction :

Diparabromodisulfure de phényle

$$_{(1)}Br - C^6H^4 - _{(4)}S - S_{(4)} - C^6H^4 - Br_{(1)}.$$

— La portion insoluble dans la potasse est séparée par entraînement à la vapeur d'eau d'un peu de dibromobenzène et de monobromobenzène. Le résidu est purifié par plusieurs cristallisations dans la ligroïne. On recueille de cette façon le diparabromodisulfure de phényle (1) qui se présente en petites aiguilles inodores, légèrement colorées en jaune, fusibles à 93°. (Rendement : 50 pour 100.)

Analyse. — Trouvé pour 100 : Br 42,30. Calculé pour $[Br - C^6H^4 - S]^2$: Br 42,55.

PARACHLOROTHIOPHÉNOL $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup Cl_{(1)} \\ \diagdown SH_{(4)} \end{smallmatrix}$.

— Le parachlorothiophénol qu'on retire, avec un rendement de 25 pour 100, des produits de la réaction, est soluble dans l'éther et dans l'alcool. Il cristallise dans ce dernier liquide en paillettes blanches, d'odeur forte et fond à 54° (2).

(1) HÜBNER et ALSBERG, *Liebig's Annalen*, t. CLVI, p. 327.

(2) OTTO, *Liebig's Annalen*, t. CXLIII, p. 109.

Analyse. — Trouvé pour 100 : Cl 24,45 et 24,42. Calculé pour Cl — C^6H^4 — SH : Cl 24,45.

Produit accessoire de la réaction:

Diparachlorodisulfure de phényle

$$Cl - C^6H^4 - S - S - C^6H^4 - Cl.$$

— Le diparachlorodisulfure de phényle non entraînable par la vapeur d'eau, cristallise dans l'alcool en petites lamelles blanches fusibles à 70°-71° (1).

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 3,23 et 3,04; C 49,82 et 50,20. Calculé pour $[Cl - C^6H^4 - S]^2$: H 2,78; C 50,17.

BROMOTHIONAPHTOL $\alpha_{(1)}\alpha_{(2)}$ $C^{10}H^6\langle{}^{Br\ \alpha_{(1)}}_{SH\ \alpha_{(2)}}$.

Après les traitements ordinaires, on précipite le parabromothionaphtol $\alpha_{(1)}\alpha_{(2)}$ de sa solution potassique. Il cristallise alors dans un mélange d'alcool et d'éther en petites paillettes légèrement verdâtres fusibles à 55°-56°. (Rendement : 10 pour 100.)

Il se détruit à la distillation, même sous pression réduite.

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 2,91; C 50,08; Br 33,50; S 13,48. Calculé pour Br — $C^{10}H^6$ — SH : H 2,92; C 50,20; Br 33,47; S 13,38.

Produit accessoire de la réaction :

Diparabromodisulfure de naphtyle

$$C^{10}H^6\langle{}^{Br_{(1)}}_{S_{(4)}} \quad {}^{(1)}Br\rangle C^{10}H^6.$$
$$\qquad\qquad - {}_{(4)}S$$

— Le produit de la décomposition par l'eau acidulée ne contenant plus de thiol, abandonné dans un courant d'air

(1) Otto, *Liebig's Annalen*, t. CXLIII, p. 109.

pour faire évaporer l'éther, se solidifie. On l'exprime à la presse, et l'on purifie par cristallisation. On obtient, par refroidissement d'une solution saturée dans le benzène, de fines aiguilles légèrement colorées en jaune fusibles à 131°-132°. C'est le diparabromodisulfure de naphtyle. (Rendement : 26 pour 100.)

PARACHLOROTHIONAPHTOL $C^{10}H^{6}\begin{cases} Cl & \alpha_{(1)} \\ SH & \alpha_{(2)} \end{cases}$.

— Sa solution dans l'éther abandonne par évaporation de petits cristaux jaune verdâtre, qu'il m'a été impossible de décolorer. Ce produit, en effet, par ébullition de sa solution alcoolique avec le noir animal, se transforme très rapidement en disulfure.

Par cristallisation dans l'alcool, le parachlorothionaphtol se présente sous la forme de petites houppes brillantes, légèrement colorées en vert. Il fond à 43°-44°. (Rendement : 20 pour 100.)

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 3,45; C 62,02; Cl 18,15; S 16,28. Calculé pour Cl — $C^{10}H^{7}$ — SH : H 3,59; C 61,69; Cl 18,25; S 16,45.

Pour vérifier la nature du composé obtenu, j'ai préparé l'éther benzoïque du parachlorothionaphtol au moyen du chlorure de benzoyle. Après purification, c'est un corps solide, blanc, fusible à 111°-112°, identique au thiobenzoate de parachloronaphtyle que j'ai obtenu par une autre méthode décrite plus loin.

Produit accessoire de la réaction.

Diparachlorodisulfure de naphtyle

$$C^{10}H^{6}\begin{cases} Cl_{(1)} \\ S_{(4)} \end{cases} \!\!-\!\! \begin{cases} {}_{(1)}Cl \\ {}_{(4)}S \end{cases} C^{10}H^{6}.$$

— Le diparachlorodisulfure de naphtyle soumis à plusieurs cristallisations, d'abord dans le benzène puis dans l'éther,

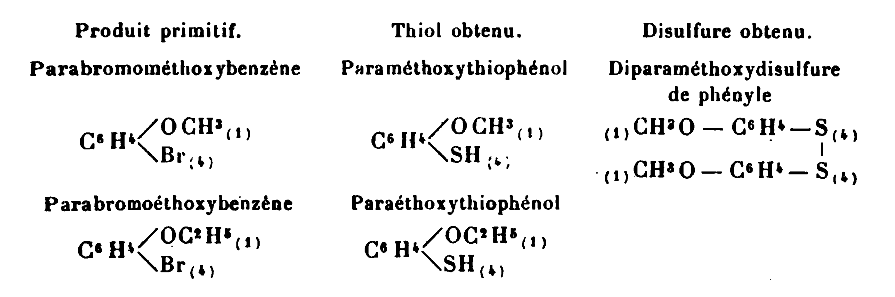
se présente finalement en aiguilles légères fusibles à 121°-122°. (Rendement : 35 pour 100.)

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 3,07; C 61,93; Cl 17,99; S 16,58. Calculé pour $[Cl - C^{10}H^{6} - S]^{2}$: H 3,09; C 62,01; Cl 18,34; S 16,53.

c. Produits obtenus à partir des composés à fonction éther-oxyde et monohalogénés dans le noyau.

La fonction éther-oxyde n'empêchant pas, ainsi que l'a montré M. Bodroux [1], la formation des organomagnésiens, il y avait tout lieu de croire que le soufre réagirait sur ces derniers et permettrait la préparation facile des thiols et des disulfures à fonction éther-oxyde.

L'expérience a confirmé, du moins en partie, ces prévisions, et le Tableau suivant résume les résultats qu'elle a fournis.



Produit primitif.	Thiol obtenu.	Disulfure obtenu.
Parabromométhoxybenzène	Paraméthoxythiophénol	Diparaméthoxydisulfure de phényle
$C^{6}H^{4}\langle{}^{OCH^{3}(1)}_{Br(4)}$	$C^{6}H^{4}\langle{}^{OCH^{3}(1)}_{SH(4)}$	$(1)CH^{3}O - C^{6}H^{4} - S(4)$ $(1)CH^{3}O - C^{6}H^{4} - S(4)$
Parabromoéthoxybenzène	Paraéthoxythiophénol	
$C^{6}H^{4}\langle{}^{OC^{2}H^{5}(1)}_{Br(4)}$	$C^{6}H^{4}\langle{}^{OC^{2}H^{5}(1)}_{SH(4)}$	

PARAMÉTHOXYTHIOPHÉNOL $C^{6}H^{4}\langle{}^{OCH^{3}(1)}_{SH(4)}$.

Purifié par entraînement par la vapeur d'eau, il est rectifié par distillation et forme alors un liquide incolore d'odeur désagréable, bouillant entre 227° et 230° sous la

(1) F. Bodroux, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3e série, t. XXXI, p. 30.

pression de 760mm. $d_{17} = 1,140$. (Rendement : 25 pour 100) [1].

Produit accessoire de la réaction :

Diparaméthoxydisulfure de phényle

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OCH^3 & CH^3O \\ S & \!\!\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\ S\end{matrix}\right\rangle C^6H^4.$$

Le diparaméthoxydisulfure de phényle est un corps solide, blanc, fusible à 44°. (Rendement : 20 pour 100) [2].

Analyse. — Trouvé pour 100 : S 22,91. Calculé pour $[CH^3 - O - C^6H^4 - S]^2$: S 23,02.

PARAÉTHOXYTHIOPHÉNOL $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OC^2H^5_{(1)} \\ SH_{(4)}\end{matrix}\right.$.

Le thiol, précipité de sa solution alcaline, est soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau. Distillé à la pression ordinaire, il bout à 233°-236°. $d_{17} = 1,107$.

Le composé obtenu est bien le paraéthoxythiophénol déja préparé par Lagai [3] en réduisant le chlorure de l'acide paraméthoxysulfonique. (Rendement : 26 pour 100.)

Analyse. — Trouvé pour 100 : S 20,85. Calculé pour $C^2H^5 - O - C^6H^4 - SH$: S 20,77.

L'éther, privé par la potasse du thiol qu'il renferme, contient un peu de phénétol et une substance gommeuse incristallisable et indistillable qu'il m'a été impossible de caractériser comme produit défini.

---

(1) GATTERMANN, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXXII, p. 1148.

(2) *Ibid.*

(3) LAGAI, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXV, p. 1138.

CHAPITRE III.

Action des chlorures ou anhydrides d'acides sur les complexes sulfurés. — Préparation des éthers-sels des thiols.

La méthode générale de préparation des éthers-sels des thiols, basée sur l'action des chlorures d'acides sur ces composés est relativement longue, car elle nécessite l'obtention préalable du thiol à l'état de pureté. On obtient au contraire facilement ces éthers-sels en faisant réagir les chlorures ou les anhydrides d'acides sur les complexes provenant de l'action du soufre sur les organomagnésiens.

La réaction a lieu molécule à molécule et peut s'exprimer de la façon suivante pour les chlorures d'acides :

$$Mg\langle{}^{Br}_{S-R} + R'-COCl = Mg\langle{}^{Br}_{Cl} + R'-COSR.$$

Par cette méthode, j'ai préparé les éthers-sels suivants :

Hydrocarbure halogéné primitif.	Chlorure d'acide et anhydride d'acide.	Éther obtenu.
C^6H^5Br	CH^3COCl	$CH^3-COS-C^6H^5$
C^6H^5Br	$CH^3-CH^2-CH^2-COCl$	$CH^3-CH^2-CH^2-COS-C^6H^5$
C^6H^5Br	C^6H^5COCl	$C^6H^5-COS-C^6H^5$
$C^{10}H^7Br\alpha$	CH^3COCl	$CH^3COS-C^{10}H^7$
$C^{10}H^7Br\alpha$	C^6H^5COCl	$C^6H^5COS-C^{10}H^7$
$C^6H^4\langle{}^{Br_{(1)}}_{Br_{(4)}}$	CH^3COCl	$CH^3COS_{(4)}-C^6H^4Br_{(1)}$
$C^6H^4\langle{}^{Br_{(1)}}_{Br_{(4)}}$	C^6H^5COCl	$C^6H^5COS_{(4)}-C^6H^4Br_{(1)}$
$C^6H^4\langle{}^{Cl_{(1)}}_{Br_{(4)}}$	C^6H^5COCl	$C^6H^5COS_{(4)}-C^6H^4Cl_{(1)}$
$C^{10}H^6\langle{}^{Br\alpha_{(1)}}_{Br\alpha_{(2)}}$	C^6H^5COCl	$C^6H^5COS\alpha_{(2)}-C^{10}H^6Br\alpha$

Hydrocarbure halogéné primitif.	Chlorure d'acide et anhydride d'acide.	Éther obtenu.
$C^{10}H^6 \langle {Cl\ \alpha_{(1)} \atop Br\ \alpha_{(2)}}$	C^6H^5COCl	$C^6H^5COS\alpha_{(2)}-C^{10}H^6Cl\alpha_{(1)}$
$C^6H^4 \langle {OCH^3{}_{(1)} \atop Br_{(4)}}$	CH^3COCl	$CH^3COS_{(4)}-C^6H^4OCH^3{}_{(1)}$
$C^6H^4 \langle {OCH^3{}_{(1)} \atop Br_{(4)}}$	$\begin{matrix} C^6H^5CO \\ C^6H^5CO \end{matrix} \rangle O$	$C^6H^5COS_{(4)}-C^6H^4OCH^3{}_{(1)}$
$C^6H^4 \langle {OC^2H^5{}_{(1)} \atop Br_{(4)}}$	CH^3COCl	$CH^3COS_{(4)}-C^6H^4OC^2H^5{}_{(1)}$
$C^6H^4 \langle {OC^2H^5{}_{(1)} \atop Br_{(4)}}$	C^6H^5COCl	$C^6H^5COS_{(4)}-C^6H^4OC^2H^5{}_{(1)}$

que je vais étudier dans ce Chapitre.

Mais, auparavant, je crois utile d'indiquer le mode opératoire employé.

Mode opératoire. — Dans le ballon où s'est effectuée la préparation du complexe sulfuré, on fait tomber goutte à goutte sur ce dernier, au moyen de l'entonnoir à brome, le chlorure ou l'anhydride d'acide, dissous, si cela est nécessaire, dans un liquide neutre. La réaction est énergique : chaque addition de liquide produit un dégagement de chaleur suffisant pour vaporiser une partie de l'éther. Après avoir introduit les dernières portions, on achève la réaction en chauffant le ballon au bain-marie pendant 30 minutes. Le traitement par l'eau acidulée effectué, on débarrasse les produits de la réaction du thiol non transformé, et l'on purifie l'éther par des moyens appropriés.

THIOACÉTATE DE PHÉNYLE $CH^3COS - C^6H^5$.

Après entraînement par la vapeur d'eau, l'éther-sel est séché et rectifié à la pression ordinaire. La majeure partie passe entre 220° et 250°, une seconde distillation fournit avec un rendement de 50 pour 100 le thioacétate de phé-

nyle pur, liquide, légèrement coloré en jaune, bouillant entre 228° et 231° ([1]).

Analyse. — Trouvé pour 100 : S 20,99. Calculé pour $CH^3 - COS - C^6H^5$: S 21,05.

THIOBUTYRATE DE PHÉNYLE $CH^3 - CH^2 - CH^2 - COS - C^6H^5$.

Le thiobutyrate de phényle est un liquide légèrement coloré en jaune, d'odeur désagréable, bouillant à 210°-212° sous la pression de 20^{mm}, entraînable par la vapeur d'eau. (Rendement : 35 pour 100.)

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 6,22; C 67,06; S 17,69. Calculé pour $C^3H^7 - COS - C^6H^5$: H 6,66; C 66,66; S 17,17.

THIOBENZOATE DE PHÉNYLE $C^6H^5 - COS - C^6H^5$.

Le thiobenzoate de phényle est purifié par cristallisation, d'abord dans la benzine, puis dans l'alcool étendu. Il se présente alors sous la forme de belles aiguilles, fusibles à 56°. (Rendement : de 35 à 40 pour 100) ([2]).

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 4,67; C 72,89. Calculé pour $C^6H^5 - COS - C^6H^5$: H 5,23; C 72,61.

THIOACÉTATE D'α NAPHTYLE $CH^3 - COS - C^{10}H^7$.

Liquide légèrement coloré en jaune qui bout à 200°-203° sous la pression de 25^{mm}. (Rendement : 50 pour 100) ([3]).

([1]) MICKLER, *Liebig's Annalen der Chemie,* t. CLXXVI, p. 177.

([2]) SCHILLER et OTTO, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* t. IX, p. 1635.

([3]) KRAFFT et SCHÖNHERR, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* t. XXII, p. 821.

THIOBENZOATE D'α NAPHTYLE $C^6H^5 - COS - C^{10}H^7$.

Purifiée par cristallisation dans le benzène, l'éther benzoïque fond à 117°-118°. (Rendement : 40 pour 100) ([1]).

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 4,59; C 77,04. Calculé pour $C^6H^5 - COS - C^{10}H^7$: H 4,54; C 77,27.

THIOBENZOATE DE PARABROMOPHÉNYLE

$$C^6H^5 - COS_{(4)} - C^6H^4 - Br_{(1)}.$$

Ce corps est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique et dans la ligroïne surtout à chaud. Il cristallise dans ce dernier dissolvant en grandes aiguilles blanches ayant l'aspect de l'anhydride phtalique et fusibles à 82°-84°. (Rendement : 35 pour 100.)

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 2,64; C 53,27; Br 27,24; S 11,58. Calculé pour $C^6H^5 - COS - C^6H^4 - Br$: H 3,07; C 53,24; Br 27,30; S 10,92.

THIOACÉTATE DE PARACHLOROPHÉNYLE

$$CH^3 - COS_{(4)} - C^6H^4Cl_{(1)}.$$

Soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau, puis distillé sous pression réduite, le thioacétate de parachlorophényle passe entre 153° et 154° sous la pression de 35^{mm} et constitue un liquide qui se prend de lui-même en masse au bout de quelques heures. Par cristallisation dans l'alcool, il forme de petits prismes, fusibles à 39°-40°. (Rendement : 20 pour 100.)

Analyse. — Trouvé pour 100 : Cl 19,29 et 19,18; S 17,25 et 17,11. Calculé pour $CH^3 - COS - C^6H^4Cl$: Cl 19.03; S 17,25.

([1]) KRAFFT et SCHÖNHERR, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* t. XXII, p. 825.

Poids moléculaire. Cryoscopie dans le benzène. — Trouvé 181,7; Calculé 186,5.

THIOBENZOATE DE PARACHLOROPHÉNYLE

$C^6H^5 - COS_{(4)} - C^6H^4 - Cl_{(1)}$.

Purifié par cristallisation dans un mélange d'eau et d'alcool, il se dépose de sa solution dans la ligroïne chaude en grandes et fines aiguilles blanches, fusibles à 75°-76°. (Rendement : 24 pour 100.)

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 3,91; C 62,55; Cl 14,06; S 12,83. Calculé pour $C^6H^5 - COS - C^6H^4 - Cl$: H 3,62; C 62,77; Cl 14,28; S 12,87.

THIOBENZOATE DE PARABROMONAPHTYLE

$C^6H^5 - COS\,\alpha_{(1)} - C^{10}H^6Br\,\alpha_{(2)}$.

Le thiobenzoate de parabromonaphtyle forme des aiguilles légèrement colorées en jaune, fusibles à 120°-121° par cristallisation dans l'alcool, puis dans le chloroforme. (Rendement : 38 pour 100.)

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 3,28; C 59,17; Br 22,99; S 9,25. Calculé pour $C^6H^5 - COS - C^{10}H^6Br$: H 3,20; C 59,47; Br 23,32; S 9,32.

THIOBENZOATE DE PARACHLORONAPHTYLE

$C^6H^5 - COS\,\alpha_{(1)} - C^{10}H^6Cl\,\alpha_{(2)}$.

Cet éther, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, se présente en petits prismes fusibles à 111°-112°. (Rendement : 32 pour 100.)

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 3,79; C 67,89; Cl 12,06; S 10,50. Calculé pour $C^6H^5 - COS - C^{10}H^6Cl$: H 3,68; C 68,45; Cl 11,89; S 10,72.

Thioacétate de paraméthoxyphényle

$CH^3 - COS_{(4)} - C^6H^4 - OCH^3{}_{(1)}$.

Après une rectification sous pression réduite, le thioacétate de paraméthoxyphényle distille entre 163° et 166° sous la pression de 12^{mm}. (Rendement : 35 pour 100).

Analyse. — Trouvé pour 100 : S 17,20 et 17,60. Calculé pour $CH^3 - COS - C^6H^4 - OCH^3$: S 17,58.

Poids moléculaire. Cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 176,5 ; calculé : 182.

Thiobenzoate de paraméthoxyphényle

$C^6H^5 - COS - C^6H^4 - OCH^3{}_{(1)}$.

Le thiobenzoate de paraméthoxyphényle qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, se présente sous la forme de petites aiguilles blanches, fond à 99°-100°. (Rendement : 25 pour 100.)

Analyse. — Trouvé pour 100 : S 13,45 et 13,29. Calculé pour $C^6H^5 - COS - C^6H^4 - OCH^3$: S 13,11.

Thioacétate de paraéthoxyphényle

$CH^3 - COS_{(4)} - C^6H^4 - OC^2H^5{}_{(1)}$.

Le produit de l'opération est rectifié dans le vide. Le liquide, qui passe entre 190° et 215°, abandonné dans un endroit frais pendant quelques heures, se solidifie. On le purifie par cristallisation dans l'alcool étendu. C'est le thioacétate de paraéthoxyphényle qui forme de petites lamelles blanches, fusibles à 41°-42°. (Rendement : 30 pour 100.)

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 5,89 ; C 61,64 ; S 16,77 et 16,71. Calculé pour $CH^3COSC^6H^4OC^2H^5$: H 6,12 ; C 61,22 ; S 16,32.

Poids moléculaire. Cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 192; calculé : 196.

THIOBENZOATE DE PARAÉTHOXYPHÉNYLE

$C^6H^5 - COS_{(4)} - C^6H^4 - OC^2H^5{}_{(1)}$.

Par cristallisation dans l'alcool, le thiobenzoate de paraéthoxyphényle se dépose en fines aiguilles blanches, fusibles à 106°.

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 5,35; C 64,49; S 12,60. Calculé pour $C^6H^5 - COS - C^6H^4 - OC^2H^5$: H 5,42; C 69,76; S 12,40.

Poids moléculaire. Cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 254; calculé : 258.

CHAPITRE IV.

Action des éthers halogénés des alcools sur les complexes sulfurés. — Préparation des sulfures phénoliques mixtes.

La méthode générale de préparation des sulfures phénoliques mixtes à partir des thiols consiste à faire réagir à chaud un éther halogéné alcoolique R'X sur les sels de zinc, de plomb ou de sodium d'un thiophénol RSH (Obermeyer, Otto) [1].

Dans ce Chapitre, je vais montrer que le même résultat est obtenu bien plus facilement en remplaçant les sels des thiols par les complexes sulfurés dérivant des organomagnésiens.

En faisant agir un éther halogéné alcoolique sur ces complexes, le produit de l'opération, traitée par l'eau acidulée, fournit en effet le sulfure correspondant.

---

[1] OBERMEYER, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XX, p. 2926. — OTTO, *Id.*, t. XIII, p. 1277.

La réaction a lieu molécule à molécule et peut s'exprimer de la façon suivante :

$$Mg<{Br \atop S - R} + R'X = R - S - R' + Mg<{Br \atop X}.$$

J'ai pu ainsi préparer les corps suivants :

Hydrocarbure halogéné primitif.	Éther halogéné alcoolique.	Sulfure obtenu.
C^6H^5Br	CH^3I	$CH^3 - S - C^6H^5$
C^6H^5Br	C^2H^5I	$C^2H^5 - S - C^6H^5$
C^6H^5Br	$C^6H^5CH^2Cl$	$C^6H^5 - CH^2 - S - C^6H^5$
$C^6H^4<{Br_{(1)} \atop CH^3_{(4)}}$	C^2H^5I	$C^2H^5 - S_{(1)} - C^6H^4 - CH^3_{(4)}$
$C^6H^3 - CH^3_{(4)}$, $CH^3_{(1)}$, Br	$C^6H^5CH^2Cl$	$C^6H^5CH^2 - S - C^6H^3<{CH^3_{(1)} \atop CH^3_{(4)}}$
$C^{10}H^7Br\ \alpha$	CH^3I	$CH^3 - S\alpha - C^{10}H^7$
$C^{10}H^7Br\ \alpha$	C^2H^5I	$C^2H^5 - S\alpha - C^{10}H^7$
$C^{10}H^7Br\ \alpha$	$C^6H^5CH^2Cl$	$C^6H^5CH^2 - S\alpha - C^{10}H^7$
$C^6H^4<{Br_{(1)} \atop Br_{(4)}}$	CH^3I $SO^2<{OCH^3 \atop OCH^3}$	$CH^3 - S_{(4)} - C^6H^4 - Br_{(1)}$
$C^6H^4<{Br_{(1)} \atop Br_{(4)}}$	$C^6H^5CH^2Cl$	$C^6H^5CH^2 - S_{(4)} - C^6H^4Br_{(1)}$
$C^6H^4<{Br_{(1)} \atop Cl_{(4)}}$	$C^6H^5CH^2Cl$	$C^6H^5CH^2 - S_{(4)} - C^6H^4Cl_{(1)}$
$C^6H^4<{OCH^3_{(1)} \atop Br_{(4)}}$	$C^6H^5CH^2Cl$	$C^6H^5CH^2 - S_{(4)} - C^6H^4 - OCH^3_{(1)}$
$C^4H^6<{OC^2H^5_{(1)} \atop Br_{(4)}}$	$C^6H^5CH^2Br$	$C^6H^5CH^2 - S_{(4)} - C^6H^4 - OC^2H^5_{(1)}$

Mode opératoire. — Dans le ballon même où l'on a préparé le complexe Br — Mg — S — R, on fait écouler par l'entonnoir à brome la quantité d'éther halogéné alcoolique nécessaire à la réaction.

Sauf dans le cas du chlorure de benzyle, où l'on constate une légère ébullition, il ne se produit pas d'élévation sensible de température. Le mélange est alors chauffé

pendant 3 heures au bain-marie et le produit de l'opération détruit par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. La solution éthérée, lavée à plusieurs eaux, est débarrassée, au moyen de potasse, des traces de thiol non combiné. Le sulfure est ensuite séparé par des moyens appropriés, en général par entraînement à la vapeur d'eau.

SULFURE DE MÉTHYLE ET DE PHÉNYLE $CH^3 - S - C^6H^5$.

L'opération, commencée en milieu éthéré, a été achevée en milieu toluénique.

Le produit entraîné par la vapeur d'eau est distillé à la pression ordinaire. Il passe entre 185° et 192°. A une seconde rectification, il bout à 187°-190°. (Rendement : 25 pour 100) (¹).

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 6,27; C 67,90. Calculé pour $CH^3 - S - C^6H^5$: H 6,45; C 67,74.

SULFURE D'ÉTHYLE ET DE PHÉNYLE $C^2H^5 - S - C^6H^5$.

Après rectification, il bout à 203°-206° à la pression ordinaire; c'est le point d'ébullition indiqué par Stadler (²). (Rendement : 22 pour 100.)

Analyse. — Trouvé pour 100 : S 23,08. Calculé pour $C^2H^5 - S - C^6H^5$: S 23,18.

SULFURE DE BENZYLE ET DE PHÉNYLE $C^6H^5 - CH^2 - S - C^6H^5$.

Le sulfure de benzyle et de phényle, après avoir été essoré à la presse, est purifié par cristallisation dans l'alcool. Il se présente alors en petites lamelles blanches fusibles à 40°-41°. (Rendement : 30 pour 100.)

(¹) OBERMEYER, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XX, p. 2926.

(²) STADLER, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XVII, p. 2078.

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 6,48; C 78,19; S 15,62. Calculé pour $C^6H^5CH^2 - S - C^6H^5$: H 6,00; C 78,00; S 16,00.

Poids moléculaire. Cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 194,9; calculé 209.

SULFURE D'ÉTHYLE ET DE PARACRÉSYLE $C^2H^5 - S_{(4)}C^6H^4 - CH^3_{(1)}$.

La solution éthérée, séparée du thiol, est soumise à l'entraînement par la vapeur d'eau. L'éther parti, on recueille le sulfure d'éthyle et de paracrésyle qui, distillé à la pression ordinaire, bout à 218°-220°. (Rendement : 10 pour 100) (1).

Analyse. — Trouvé pour 100 : S 12,89. Calculé pour $C^2H^5 - S C^6H^4 - CH^3$: S 12,74.

SULFURE DE BENZYLE ET DE PARAXYLYLE

$$C^6H^5 - CH^2 - S - C^6H^3 \begin{cases} CH^3_{(1)} \\ CH^3_{(4)} \end{cases}.$$

Distillé sous la pression de 15mm, il passe entre 195° et 200°. Ce liquide, abandonné dans un endroit frais, se solidifie au bout de 15 jours. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient ainsi de petits prismes blancs fusibles à 35° restant facilement en surfusion.

Analyse. — Trouvé pour 100 : S 13,81 et 14,13. Calculé pour $C^6H^5CH^2 - S - C^6H^3(CH^3)^2$: S 14,03.

SULFURE DE MÉTHYLE ET D'α-NAPHTYLE $CH^3 - S - C^{10}H^7\alpha$.

Après trois distillations, on obtient, avec un rendement de 34 pour 100, le sulfure de méthyle et d'α-naphtyle bouillant à 166°-168° sous pression de 20mm.

(1) KRAFFT et SCHÖNHERR, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXII, p. 821.

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 5,53 et 6,08 ; C 75,40 et 75,84 ; S 17,99. Calculé pour $C^{10}H^7 - S - CH^3$: H 5,74 ; C 75,86 ; S 18,39.

Poids moléculaire. Cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 173,3 ; calculé : 174.

SULFURE D'ÉTHYLE ET D'α-NAPHTYLE $C^2H^5 - S - C^{10}H^7\alpha$.

On obtient, après trois distillations dans le vide, le sulfure d'éthyle et d'α-naphtyle bouillant à 175°-176° sous la pression de 25mm. (Rendement : 31 pour 100 ; $d_{17} = 1,105$.) Il est identique à celui que Krafft et Schönner ont déjà préparé.

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 6,16 ; C 76,35. Calculé pour $C^2H^5 - S - C^{10}H^7$: H 6,39 ; C 76,59.

SULFURE DE BENZYLE ET D'α-NAPHTYLE $C^6H^5 - CH^2 - S - C^{10}H^7\alpha$.

Le sulfure de benzyle et d'α-naphtyle cristallise dans un mélange d'alcool et d'eau sous la forme de petites lamelles blanches fusibles à 78°-80°. (Rendement : 40 pour 100.)

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 5,40 ; C 81,15 ; S 12,81. Calculé pour $C^6H^5 - CH^2 - S - C^{10}H^7$: H 5,60 ; C 81,60 ; S 12,80.

Poids moléculaire. Cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 260 ; calculé : 262.

SULFURE DE MÉTHYLE ET DE PARABROMOPHÉNYLE

$$CH^3 - S_{(4)} - C^6H^4 - Br_{(1)}.$$

La préparation du sulfure de méthyle et de parabromophényle a été effectuée en faisant réagir soit l'iodure de méthyle (rendement : 25 pour 100), soit le sulfate neutre de méthyle (rendement : 39 pour 100) sur le complexe $Br - Mg - S - C^6H^4 - Br$.

C'est un corps solide blanc, entraînable par la vapeur d'eau, qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 32°.

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 3,74; C 41,16; Br 39,99; S 13,19 et 13,28. Calculé pour $CH^3SC^6H^5Br$: H 3,44; C 41,37; Br 39,40; S 15,76.

Malgré les dosages de soufre mauvais, la détermination du poids moléculaire m'a fourni de bons résultats.

Cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 200; calculé : 203.

SULFURE DE BENZYLE ET DE PARABROMOPHÉNYLE

$$C^6H^5 - CH^2 - S_{(4)} - C^6H^4 - Br_{(1)}.$$

On purifie, par cristallisation dans l'alcool, le sulfure de benzyle et de parabromophényle qui forme ainsi de petits cristaux fusibles à 64°-65°. (Rendement : 40 pour 100.)

Il est très soluble même à froid dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acide acétique, peu dans la ligroïne même chaude.

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 4,34; C 55,59; Br 28,88; S 11,45. Calculé pour $C^6H^5CH^2—S—C^6H^4Br$: H 3,94; C 55,91; Br 28,67; S 11,46.

Poids moléculaire. Cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 273,4; calculé : 279.

SULFURE DE BENZYLE ET DE PARACHLOROPHÉNYLE

$$C^6H^5CH^2 - S_{(4)} - C^6H^4 - Cl_{(1)}.$$

Cristallise dans l'alcool en petites lamelles blanches fusibles à 52°-53°. (Rendement : 25 pour 100.)

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 4,80; C 66,70; Cl 15,47; S 13,85 et 13,48. Calculé pour $C^6H^5CH^2 — S — C^6H^4Cl$: H 4,69; C 66,52; Cl 15,13; S 13,64.

Poids moléculaire. Cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 229,3; calculé : 234,5.

SULFURE DE BENZYLE ET DE PARAMÉTHOXYPHÉNYLE

$C^6H^5 - CH^2 - S_{(4)} - C^6H^4 - OCH^3{}_{(1)}$.

Le sulfure de benzyle et de paraméthoxyphényle obtenu ainsi avec un rendement de 35 pour 100, cristallise dans l'alcool en lamelles blanches, onctueuses au toucher, fusibles à 45°-46°.

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 6,39 ; C 72,52 ; S 13,52 et 13,84. Calculé pour $C^6H^5CH^2-S-C^6H^4OCH^3$: H 6,08 ; C 73,04 ; S 13,91.

Poids moléculaire. Cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 226,1 ; calculé : 230.

SULFURE DE BENZYLE ET DE PARAÉTHOXYPHÉNYLE

$C^6H^5 - CH^2 - S_{(4)} - C^6H^4 - OC^2H^5{}_{(1)}$.

Dissous dans l'alcool chaud, il se dépose par refroidissement sous la forme de lamelles blanches, fusibles à 43°-44°. (Rendement : 40 pour 100.)

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 6,69 ; C 73,49 ; S 12,87. Calculé pour $C^6H^5CH^2 - S - C^6H^4OC^2H^5$: H 6,65 ; C 73,77 ; S 13,15.

Poids moléculaire. Cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 247,9 ; calculé : 244.

DÉRIVÉS SÉLÉNIÉS.

CHAPITRE V.

Action du sélénium sur les combinaisons organomagnésiennes. Action de l'eau acidulée sur les complexes séléniés formés.

Dans les Chapitres précédents j'ai montré que le soufre réagit sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes et que les complexes sulfurés ainsi formés, traités par

l'eau acidulée, par les chlorures d'acides ou par les éthers simples, fournissent les thiols, leurs éthers-sels, ou les sulfures mixtes.

Avec le sélénium, les résultats sont analogues, les complexes auxquels il donne naissance sont, en effet, détruits par l'eau acidulée, les chlorures d'acides ou les éthers simples avec formation de sélénophénol, d'éthers-sels correspondants ou de séléniures mixtes.

Le sélénium pulvérulent, en effet, introduit dans la solution éthérée d'un composé organomagnésien, réagit énergiquement sur lui. L'éther est porté à l'ébullition et la solution brunit.

En traitant le produit obtenu par l'eau acidulée, on observe toujours un abondant dégagement d'hydrogène sélénié, d'où la nécessité d'effectuer cette partie de l'opération à l'air libre ou sous une cage vitrée, munie d'un fort tirage.

L'éther décanté, puis évaporé, abandonne un mélange de sélénophénol, de séléniure et de diséléniure aromatique.

La formation de ces différents composés s'explique de la façon suivante :

$$\text{I.}\quad \left\{ \begin{array}{l} \mathrm{Mg}{<}^{\mathrm{Br}}_{\mathrm{R}} + \mathrm{Se} = \mathrm{Mg}{<}^{\mathrm{Br}}_{\mathrm{Se-R}} \\[2ex] \mathrm{Mg}{<}^{\mathrm{Br}}_{\mathrm{Se-R}} + \mathrm{HCl} = \mathrm{Mg}{<}^{\mathrm{Br}}_{\mathrm{Cl}} + \mathrm{R-SeH} \end{array} \right.$$

$$\text{II.}\quad \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{l} \mathrm{Mg}{<}^{\mathrm{Br}}_{\boxed{\begin{array}{l}\mathrm{R}\\ \quad + \mathrm{Se}\\ \mathrm{R}\end{array}}} \\ \mathrm{Mg}{<}_{\mathrm{Br}} \end{array} + \mathrm{Se} = \mathrm{R-Se-R} + \begin{array}{l} \mathrm{Mg}{<}^{\mathrm{Br}} \\ \quad {>}\mathrm{Se} \\ \mathrm{Mg}{<}_{\mathrm{Br}} \end{array} \\[3ex] \begin{array}{l} \mathrm{Mg}{<}^{\mathrm{Br}} \\ \quad {>}\mathrm{Se} \\ \mathrm{Mg}{<}_{\mathrm{Br}} \end{array} + 2\mathrm{HCl} = \mathrm{SeH^2} + 2\mathrm{Mg}{<}^{\mathrm{Br}}_{\mathrm{Cl}} \end{array} \right.$$

et

$$\text{III.}\ \left\{\begin{array}{l}
\begin{array}{l}\text{Mg}{<}^{\text{Br}}_{\boxed{\begin{array}{cc}\text{R} & \text{Se}\\ + & \\ \text{R} & \text{Se}\end{array}}}\\ \text{Mg}{<}_{\text{Br}}\end{array} + \text{Se} = \text{R}-\text{Se}-\text{Se}-\text{R} + \begin{array}{l}\text{Mg}{<}^{\text{Br}}\\ \quad >\text{Se}\\ \text{Mg}{<}_{\text{Br}}\end{array}\\[1em]
\begin{array}{l}\text{Mg}{<}^{\text{Br}}\\ \quad >\text{Se}\\ \text{Mg}{<}_{\text{Br}}\end{array} + 2\,\text{HCl} = \text{SeH}^2 + 2\,\text{Mg}{<}^{\text{Br}}_{\text{Cl}}
\end{array}\right.$$

La réaction II, qui n'a pas son analogue dans le cas du soufre, est parfois assez importante dans le cas du sélénium. Nous verrons en effet, dans la suite, que certaines opérations fournissent surtout des séléniures aromatiques.

Le sélénophénol ayant été enlevé au moyen d'une solution de potasse, il reste un mélange de séléniure et de diséléniure parfois susceptibles d'être séparés par un dissolvant convenable. Lorsque ce moyen ne peut être employé, on soumet le mélange des deux corps à l'action de l'hydrogène naissant, qui agit seulement sur le diséléniure et le transforme en sélénophénol. Le séléniure peut, par suite, être facilement séparé.

Les résultats fournis par les différents essais que j'ai effectués sont consignés dans le Tableau suivant :

Produit primitif.	Sélénophénol obtenu.	Séléniure obtenu.	Diséléniure obtenu.
C^6H^5Br	C^6H^5-SeH	$C^6H^5-Se-C^6H^5$	$[C^6H^5-Se]^2$
$C^6H^4{<}^{CH^3\,(1)}_{Br\,(4)}$	$C^6H^4{<}^{CH^3\,(1)}_{SeH\,(4)}$	»	$[_{(1)}CH^3-C^6H^4-Se_{(4)}]^2$
$C^{10}H^7Br\,\alpha$	$C^{10}H^7-SeH\,\alpha$	»	$[C^{10}H^7\alpha-Se]^2$
$C^6H^4{<}^{Br\,(1)}_{Br\,(4)}$	$C^6H^4{<}^{Br\,(1)}_{SeH\,(4)}$	$C^6H^4{<}^{Br\,(1)}_{(4)}Se_{(4)}{}^{Br\,(1)}{>}C^6H^4$	$[_{(1)}Br-C^6H^4-Se_{(4)}]^2$
$C^6H^4{<}^{Cl\,(1)}_{Br\,(4)}$	$C^6H^4{<}^{Cl\,(1)}_{SeH\,(4)}$	$C^6H^4{<}^{Cl\,(1)}_{(4)}Se_{(4)}{}^{Cl\,(1)}{>}C^5H^4$	$[_{(1)}Cl-C^6H^4-Se_{(4)}]^2$
$C^6H^4{<}^{OC^2H^5\,(1)}_{Br\,(4)}$	$C^6H^4{<}^{OC^2H^5\,(1)}_{SeH\,(4)}$	»	$[_{(1)}C^2H^5O-C^6H^4-Se_{(4)}]$

SÉLÉNOPHÉNOL C^6H^5-SeH.

Le sélénophénol soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau, passe ainsi, sans résidu appréciable, et l'on obtient un liquide légèrement coloré en jaune, qui, après rectification, distille, incolore à 182°. Le rendement dans cette opération est de 44 pour 100 [1].

Analyse. — Trouvé pour 100 : Se 50,18. Calculé pour C^6H^5-SeH : Se 50,31.

Produits accessoires de la réaction :

Diséléniure de phényle

$$C^6H^5-Se-Se\,C^6H^5.$$

Séléniure de phényle

$$C^6H^5-Se-C^6H^5.$$

— La solution éthérée laisse par évaporation un résidu liquide rouge qui, à la longue, se solidifie partiellement.

1. Le solide purifié par cristallisation est jaune, il fond à 62°. C'est le diséléniure de phényle, préparé déjà par Chabrié [2].

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 3,97; C 46,32; Se 50,48. Calculé pour $(C^6H^5Se)^2$: H 3,20; C 46,15; Se 50,64.

Poids moléculaire : 1° *Cryoscopie dans le benzène.* — Trouvé : 297; calculé : 312;

2° *Cryoscopie dans le bromure d'éthylène.* —Trouvé: 317; calculé : 312.

2. En soumettant la portion liquide à l'action de l'hydrogène naissant, il se forme un peu de sélénophénol

---

[1] KRAFFT et LYONS, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXVII, p. 1761.

[2] CHABRIÉ, *Thèse*, Paris, 1889.

qu'on enlève. Le résidu, distillé sous pression réduite (55mm) passe après rectification entre 198° et 200°. C'est le séléniure de phényle (1), de densité 1,323 à 25°.

Analyse. — Trouvé pour 100 : Se 34,02. Calculé pour $C^6H^5 - Se - C^6H^5$: Se 33,90.

Dérivé dibromé.

Le séléniure de phényle dibromé cristallise dans l'alcool en belles aiguilles orangées (2), tandis que sa solution chloroformique abandonne par évaporation de beaux cristaux rouge rubis fondant en se décomposant vers 140°.

Analyse. — Trouvé pour 100 : Se 40,84. Calculé pour $C^6H^5 - SeBr^2 - C^6H^5$: Se 40,71.

PARASÉLÉNOCRÉSOL $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \; (1) \\ SeH \; (4) \end{matrix} \right.$.

Le parasélénocrésol se présente sous la forme de petites lamelles blanches, fusibles vers 46°. La facilité avec laquelle il s'oxyde ne m'a pas permis de déterminer son point de fusion d'une façon absolument rigoureuse.

Analyse. — Trouvé pour 100 : Se 45,43. Calculé pour $CH^3 - C^6H^4 - SeH$: Se 46,19.

Poids moléculaire. Cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 166,5; calculé : 171.

Produit accessoire de la réaction :

Diséléniure de diparacrésyle

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \; (1) \\ Se \; (4) \end{matrix} \right. - \left. \begin{matrix} (1) \; CH^3 \\ (4) \; Se \end{matrix} \right\rangle C^6H^4.$$

— Le diséléniure de diparacrésyle cristallise dans l'alcool en petites lamelles orangées, fusibles à 47°.

---

(1) KRAFFT et LYONS, *Loc. cit.*

(2) KRAFFT et VORSTER, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXVI, p. 2818.

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 4,00; C 49,53; Se 46,56 et 46,52. Calculé pour $(CH^3 - C^6H^4 - Se)^2$: H 4,00; C 49,41; Se 46,47.

Poids moléculaire. Cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 327; calculé : 340.

SÉLÉNONAPHTOL α $C^{10}H^7 - SeH$ α.

Le sélénonaphtol est facilement entraînable par la vapeur d'eau et peut, ensuite, distiller sous pression réduite. C'est alors un liquide coloré en jaune, bouillant à 165°-167° sous pression de 20^{mm}.

Analyse. — Trouvé pour 100 : H. 3,99; C 58,02; Se 37,95. Calculé pour $C^{10}H^7 - SeH$: H 3,85; C 57,97; Se 38,16.

Produit accessoire de la réaction :

Diséléniure de naphthyle α

$$C^{10}H^7 - Se - Se - C^{10}H^7.$$

Le diséléniure de naphtyle α cristallise dans l'alcool en beaux prismes orangés, fusibles à 87°-88°.

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 3,77; C 58,66; Se 38,65. Calculé pour $(C^{10}H^7Se)^2$: H 3,30; C 58,25; Se 38,34.

Poids moléculaire. Cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 410; calculé : 412.

PARABROMOSÉLÉNOPHÉNOL $C^6H^4 \langle {}^{Br_{(1)}}_{SeH_{(4)}}$.

Le parabromosélénophénol se présente sous la forme de petites lamelles blanches, fusibles aux environs de 76°. (Rendement : 60 pour 100.)

La facilité avec laquelle ce corps s'oxyde à l'air en se transformant, ainsi que je l'ai vérifié, en diparabromodiséléniure de phényle m'a empêché de déterminer plus exactement son point de fusion et d'en faire l'analyse.

Produits accessoires de la réaction :

Diparabromodiséléniure de phényle

$$C^6H^4\left\langle{}^{Br_{(1)}}_{(4)Se\,-\,Se\,-(4)}\right.{}^{(1)Br}\rangle C^6H^4.$$

Diparabromoséléniure de phényle

$$C^6H^4\left\langle{}^{Br_{(1)}}_{-(4)\;Se_{(4)}-}\right.{}^{(1)Br}\rangle C^6H^4.$$

— Le mélange, après avoir été traité par l'hydrogène naissant, est épuisé par une dissolution alcaline, laquelle est ensuite additionnée d'eau oxygénée. Le diparabromodiséléniure de phényle se précipite à l'état pur et cristallise alors dans l'alcool en lamelles jaunes, fusibles à 107°-108°. (Rendement : 10 pour 100.)

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 1,99; C 30,79; Br 33,65; Se 33,86 et 33,61. Calculé pour $(Br—C^6H^4Se)^2$: H 1,70; C 30,63; Br 33,04; Se 33,61.

La portion insoluble dans la potasse après réduction, est purifiée par cristallisation dans l'alcool. C'est le diparabromoséléniure de phényle qu'on obtient en petites aiguilles fusibles à 114°-115°. (Rendement : 15 pour 100) (¹).

Analyse. — Trouvé pour 100 : Br 40,99; Se 20,06. Calculé pour $Br — C^6H^4 — Se — C^6H^4 — Br$: Br 40,92; Se 20,20.

PARACHLOROSÉLÉNOPHÉNOL $C^6H^4\langle^{Cl_{(1)}}_{SeH_{(4)}}$.

Ce corps se présente, après évaporation de l'éther dans le vide, en petites lamelles fusibles aux environs de 55°. (Rendement : 40 pour 100.)

L'analyse n'en a pas été faite, mais j'ai vérifié que le produit de son oxydation était constitué par du diparachlorodiséléniure de phényle.

(¹) CHABRIÉ, *Thèse*, Paris, 1889.

Produits accessoires de la réaction :

Diparachlorodiséléniure de phényle

$$\underset{(4)}{\overset{(1)}{ClC^6H^4}}-Se-Se-\underset{(4)}{\overset{(1)}{C^6H^4Cl}}.$$

Diparachloroséléniure de phényle

$$\underset{(4)}{\overset{(1)}{ClC^6H^4}}-Se-\underset{(4)}{\overset{(1)}{C^6H^4Cl}}.$$

— Comme pour le dérivé bromé correspondant, j'ai séparé le séléniure du diséléniure en transformant ce dernier en sélénophénol par l'hydrogène naissant.

Une oxydation de ce parachlorosélénophénol par l'eau de brome fournit le parachlorodiséléniure de phényle qui cristallise dans l'alcool en lamelles jaunes, fusibles à 85°-86°.

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 3,00 ; C 37,87 ; Cl 18,73 ; Se 41,38. Calculé pour $(Cl-C^6H^4-Se)^2$: H 2,10 ; C 37,89 ; Cl 18,42 ; Se 41,57.

Poids moléculaire. Cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 374 ; calculé : 380.

Le diparachloroséléniure de phényle déjà obtenu par MM. Krafft et Lyons (1) se dépose de sa solution alcoolique en aiguilles jaunes fusibles à 94°.

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 3,26 ; B 47,78 ; Cl 23,19 ; Se 26,28. Calculé pour $(Cl-C^6H^4-Se-C^6H^4-Cl)$: H 2,64 ; C 47,68 ; Cl 23,50 ; Se 26,15.

PARAÉTHOXYSÉLÉNOPHÉNOL $C^6H^4\begin{cases}OC^2H^5 & (1)\\ SeH & (4)\end{cases}$.

C'est un liquide légèrement coloré, facilement entraînable par la vapeur d'eau. Après distillation dans le vide,

(1) KRAFFT et LYONS, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXVII, p. 1764.

il est incolore et bout à 126°-158° sous la pression de 25^{mm}. (Rendement 25 pour 100.)

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 5,00; C 48,00; Se 39,40 et 39,08. Calculé pour $C^2H^5OC^6H^4 - SeH$: H 4,97 ; C 47,76; Se 39,30.

Produit accessoire de la réaction:

Diparaéthoxydiséléniure de phényle

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup OC^2H^5_{(1)} \\ -_{(4)}Se \end{matrix} \text{———} \begin{matrix} {}_{(1)}C^2H^5O \diagdown \\ Se_{(4)} - \end{matrix} C^6H^4.$$

— Le diparaéthoxydiséléniure de phényle, soumis à plusieurs cristallisations dans l'alcool, se dépose en lamelles nacrées fondant à 65°.

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 4,99; C 48,30; Se 40,00 et 39,30. Calculé pour $(C^2H^5O - C^6H^4Se)^2$: H 4,50; C 48,00; Se 39,50.

CHAPITRE VI.

Les éthers simples et les chlorures d'acides réagissant sur les combinaisons organomagnésiennes sulfurées pour donner des sulfures mixtes R — S — R′ et des thionoates $R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - SR'$, on pouvait espérer les voir agir de la même façon sur les combinaisons organomagnésiennes séléniées.

C'est, en effet, ce que j'ai constaté avec le chlorure de benzyle, le bromure de benzyle et le chlorure de benzoyle.

Les équations suivantes rendent compte des résultats obtenus :

$$(I)\quad Mg\begin{matrix}\diagup Br \\ \diagdown Se-R\end{matrix} + C^6H^5-CH^2Cl = Mg\begin{matrix}\diagup Br \\ \diagdown Cl\end{matrix} + C^6H^5-CH^2-Se-R,$$

$$(II)\quad Mg\begin{matrix}\diagup Br \\ \diagdown Se-R\end{matrix} + C^6H^5-COCl = Mg\begin{matrix}\diagup Br \\ \diagdown Cl\end{matrix} + C^6H^5-CO-Se-R.$$

Je vais étudier successivement les composés que m'ont fournis ces deux réactions.

Action des éthers simples sur les complexes séléniés. Préparation de séléniures mixtes.

Hydrocarbure halogéné primitif.	Éther simple employé.	Séléniure obtenu.
$C^{10}H^7Br\ \alpha$	$C^6H^5-CH^2Cl$	$C^6H^5CH^2-Se-C^{10}H^7$
$C^6H^4 \begin{cases} CH^3_{(1)} \\ Br_{(4)} \end{cases}$	$C^6H^5-CH^2Br$	$\begin{matrix} {}_{(1)}C^6H^5-CH^2 \\ CH^3-C^6H^4 \end{matrix} \rangle Se_{(4)}$

SÉLÉNIURE DE BENZYLE ET DE NAPHTYLE α

$$C^6H^5-CH^2-Se-C^{10}H^7.$$

Après purification par plusieurs cristallisations dans l'alcool, on obtient le séléniure de benzyle et d'α naphtyle avec un rendement de 25 pour 100. Ce corps se présente sous la forme de petits prismes blancs fusibles à 68°-69°.

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 4,89; C 48,49; Se 26,72. Calculé pour $C^6H^5CH^2-Se-C^{10}H^7$: H 4,71; C 68,68; Se 26,59.

Poids moléculaire. Cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 293,9; calculé : 297.

Picrate. — Ce corps, redissous dans l'éther bouillant, se dépose par refroidissement en formant un feutrage de belles aiguilles très flexibles rouge orangé, fusibles à 118°.

Analyse. — Trouvé pour 100 : Se 14,64. Calculé pour $C^6H^5CH^2-Se-C^{10}H^7$, $C^6H^2(AzO^2)^3OH$: Se 15,01.

SÉLÉNIURE DE BENZYLE ET DE PARACRÉSYLE

$$C^6H^5-CH^2-Se_{(4)}-C^6H^4-CH^3_{(1)}.$$

Après l'avoir purifié par cristallisation dans l'alcool, on l'obtient en petites lamelles blanches, onctueuses, fusibles à 32°-33° avec un rendement de 15 pour 100.

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 6,02; C 64,23; Se 30,05. Calculé pour $C^6H^5CH^2 - Se - C^6H^4 - CH^3$: H 5,36; C 64,36; Se 30,26.

Poids moléculaire. Cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 251; calculé : 261.

Action des chlorures d'acides sur les complexes séléniés.

PRÉPARATION DES ÉTHERS DES SÉLÉNOACIDES $R' - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - Se - R$

Produit primitif.	Chlorure d'acide.	Éther-sel obtenu.
$C^6H^4\langle^{CH^3_{(1)}}_{Br_{(4)}}$	C^6H^5—COCl	$C^6H^5 - CO - Se -_{(4)}C^6H^4 - CH^3_{(1)}$
$C^6H^4\langle^{OCH^3_{(1)}}_{Br_{(4)}}$	C^6H^5—COCl	$C^6H^5 - CO - Se_{(4)} - C^6H^4 - OCH^3_{(1)}$
$C^6H^4\langle^{OC^2H^5_{(1)}}_{Br_{(4)}}$	C^6H^5—COCl	$C^6H^5 - CO - Se_{(4)} - C^6H^4 - OC^2H^5_{(1)}$

SÉLÉNOBENZOATE DE PARACRÉSYLE

$$C^6H^5 - CO - Se -_{(4)}C^6H^4 - CH^3_{(1)}.$$

Cristallise dans l'alcool en petits prismes blancs, fusibles à 71°-72°, altérables à la lumière avec mise en liberté de sélénium. (Rendement : 40 pour 100).

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 4,49; C 61,20; Se 28,69. Calculé pour $C^6H^5COSeC^6H^4CH^3$: H 4,36; C 61,09; Se 28,72.

Poids moléculaire. Cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 269; calculé : 275.

SÉLÉNOBENZOATE DE PARAMÉTHOXYPHÉNYLE

$$C^6H^5 - CO - Se_{(4)} - C^6H^4 - OCH^3_{(1)}.$$

C'est un solide qui, séparé d'une petite quantité de matière huileuse, par filtration dans le vide et par expres-

sion, cristallise dans l'alcool en prismes blancs, fusibles à 97°. (Rendement : 30 pour 100.)

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 4,22; C 57,27; Se 27,57. Calculé pour $C^6H^5-CO-Se-C^6H^4-OCH^3$: H 4,12; C 57,73; Se 27,14.

Poids moléculaire. Cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 280; calculé : 291.

SÉLÉNOBENZOATE DE PARAÉTHOXYPHÉNYLE

$$C^6H^5-CO-Se_{(4)}-C^6H^4-OC^2H^5{}_{(1)}.$$

Il cristallise dans la ligroïne en aiguilles blanches, fusibles à 97°. Celles-ci, sous l'influence de la lumière solaire directe, se décomposent avec mise en liberté de sélénium. (Rendement : 50 pour 100.)

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 5,01; C 58,57; Se 26,35 et 26,25. Calculé pour $C^6H^5COSeC^6H^4OC^2H^5$: H 4,59; C 59,01; Se 25,90.

Poids moléculaire. Cryoscopie dans le benzène. — Trouvé : 309; calculé : 305.

CHAPITRE VII.

Réactions diverses des dérivés sulfurés et séléniés.

I. — Oxydation par l'eau de brome et l'eau oxygénée.

La facilité avec laquelle les thiols s'oxydent permet de les transformer en disulfures :

$$\begin{matrix} R-SH \\ R-SH \end{matrix} + O = H^2O + R-S-S-R.$$

Divers agents d'oxydation ont été employés pour arriver à ce résultat. Ce sont :

L'air ou l'oxygène, Hübner et Alsberg (1);

L'iode ou le brome, Hübner et Alsberg (2), Otto et Rœsing (3);

L'acide nitrique, Vogt (4).

J'ai constaté que l'eau de brome et l'eau oxygénée agissent de la même façon. Ces réactifs transforment les thiols en disulfures et les sélénophénols en diséléniures.

Je vais prendre comme exemple l'oxydation du thiophénol par l'eau de brome :

5^g de thiol sont dissous dans une solution potassique en léger excès; on étend à 100^{cm^3} environ et l'on ajoute de l'eau de brome jusqu'à ce qu'une nouvelle addition de réactif ne donne plus de précipité. L'opération terminée, on filtre et on lave à grande eau. Le produit recueilli, séché ($4^g,5$), est formé par du disulfure de phényle caractérisé par son point de fusion, 59°-60°, et son analyse.

J'ai vérifié que ces réactions d'oxydation, tant par l'eau oxygénée que par l'eau de brome, sont générales, et je les ai appliquées à tous les thiols et sélénophénols étudiés dans ce Mémoire.

Parmi les disulfures ainsi préparés, il en est deux que je n'ai pas décelés dans l'action du soufre sur les organomagnésiens.

DISULFURE DE DIORTHOCRÉSYLE

$$_{(1)}CH^3 - C^6H^4{}_{(2)} - S - S_{(2)} - C^6H^4 - CH^3{}_{(1)}.$$

Déjà préparé par Tröger et Voigtländer (5), il cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 38°-39°.

(1) HÜBNER et ALSBERG, *Liebig's Annalen*, t. CLVI, p. 330.

(2) *Ibid.*

(3) OTTO et RŒSING, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIX, p. 3132.

(4) VOGT, *Liebig's Annalen*, t. XIX, p. 148.

(5) TRÖGER et VOIGTLÄNDER, *Journal für praktische Chemie*, t. XXXIV, p. 520.

Analyse. — Trouvé pour 100 : S 25,91. Calculé pour $[CH^3 - C^6H^4S]^2$: S 26,01.

DIPARAÉTHOXYDISULFURE DE PHÉNYLE

$_{(1)}C^2H^5O - C^6H^4{}_{(4)} - S - S_{(4)} - C^6H^4 - OC^2H^5{}_{(1)}$.

Ce disulfure cristallise dans l'alcool en petites aiguilles fusibles à 47°-48°, point de fusion indiqué par Gattermann (1) pour le diparaéthoxydisulfure de phényle.

Analyse. — Trouvé pour 100 : S 20,99. Calculé pour $[C^2H^5OC^6H^4S]^2$: S 20,91.

II. — OXYDATION DU THIOPHÉNOL ET DU SÉLÉNOPHÉNOL PAR LE COURANT ÉLECTRIQUE.

Il était naturel, après avoir examiné l'action de l'eau de brome et de l'eau oxygénée sur les thiols et les sélénophénols, de tenter l'oxydation de ces composés en solution alcaline au moyen du courant électrique.

L'expérience a été faite avec le thiophénol et le sélénophénol.

Thiophénol. — Une solution potassique de 5^g de thiophénol est placée dans un vase de Bohême cylindrique de 70^{mm} de diamètre et de 95^{mm} de hauteur et étendue à 150^{cm^3}. Un vase poreux de 35^{mm} de diamètre et de 90^{mm} de hauteur, formant le compartiment cathodique, est rempli aux $\frac{2}{3}$ d'une solution étendue de potasse. Les électrodes en platine, de forme rectangulaire (10^{cm^2}), sont mises en communication avec une batterie d'accumulateurs par l'intermédiaire d'un rhéostat, d'un ampèremètre et d'un interrupteur.

L'intensité du courant étant réglée à $0^{amp},2$, il se dégage de très petites quantités d'oxygène autour de l'anode en

(1) GATTERMANN, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXXII, p. 1149.

même temps qu'il se dépose sur elle un corps solide blanc, qui se détache de temps en temps et tombe au fond du vase.

Au bout de 24 heures, l'expérience étant arrêtée, on filtre la liqueur, on lave et l'on recueille 4^g de produit légèrement coloré en brun qui, après cristallisation dans l'alcool, a été identifié avec le disulfure de phényle.

Sélénophénol. — En répétant la même expérience avec 5^g de sélénophénol, j'ai recueilli au bout de 24 heures 4^g de diséléniure de phényle.

III. — Action réductrice du courant électrique sur le disulfure et le diséléniure de phényle.

L'action de l'hydrogène naissant sur les disulfures et les diséléniures fournissant des thiols et des sélénophénols, j'ai tenté de provoquer cette réduction par le courant électrique.

Mes essais ont porté sur le disulfure de phényle et sur le diséléniure de phényle.

Disulfure de phényle. — L'appareil utilisé dans ces opérations est le même que celui que j'ai décrit pour l'oxydation des thiols.

5^g de disulfure de phényle sont mis en suspension dans une solution alcoolique de potasse suffisamment étendue pour que la majeure partie du produit n'entre pas en solution, et le tout est introduit dans la partie annulaire de l'appareil tandis qu'on place dans le vase poreux une solution étendue de potasse. On a soin bien entendu de plonger l'anode dans le vase poreux et la cathode dans le vase de Bohême, et l'on règle l'intensité du courant à 0^{amp},2. Après 36 heures, il ne reste plus de corps solide en suspension et l'on arrête l'opération au bout de 48 heures.

La solution alcoolique est alors recueillie et étendue

d'eau pour précipiter le disulfure non réduit ($1^g,5$) qu'on sépare au moyen de l'éther. La solution potassique ainsi traitée fournit, après neutralisation, 3^g de thiophénol que j'ai caractérisé par son point d'ébullition et sa facile transformation en disulfure de phényle.

Diséléniure de phényle. — En opérant dans les mêmes conditions avec le diséléniure de phényle, je n'ai pu constater la formation du sélénophénol.

La réduction du diséléniure de phényle en présence d'une cathode de platine ne semble donc pas possible.

IV. — Action du brome en présence du bromure d'aluminium sur le thiophénol.

Lorsqu'on fait agir le brome en présence de bromure d'aluminium sur le phénol ordinaire, l'oxhydrile phénolique est respecté, tandis que le reste du noyau est entièrement substitué. M. Bodroux a obtenu ainsi le phénol pentabromé ([1]).

J'ai voulu voir si la réaction s'effectue de la même manière avec le thiophénol.

Le mode opératoire que j'ai employé est celui qui a été indiqué par M. Bodroux.

Thiophénol. — Dans une première série d'opérations, ayant laissé la température s'élever pendant la réaction, je n'ai obtenu aucun produit nettement caractérisé.

Le corps solide blanc qui a pris naissance est à peu près insoluble dans les liquides usuels, soluble seulement dans le naphtalène fondu et se décomposant sans fondre vers 270°.

Je citerai comme indications les dosages de brome des produits obtenus dans diverses opérations.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Br pour 100...	74,96	82,11	82,06	83,32	84,08	85,5

([1]) F. Bodroux, *Thèse*, Paris, 1898.

En opérant avec le disulfure de phényle, dans les mêmes conditions, j'ai obtenu les mêmes résultats.

Dans une seconde série d'expériences, j'ai maintenu à basse température (0°) le produit pendant toute la durée de la bromuration. J'ai recueilli ainsi 30g d'une substance très soluble dans le chloroforme et cristallisant dans ce liquide sous la forme de fines aiguilles blanches, fusibles à 178°-180°.

Analyse. — Trouvé pour 100 : H 1,21 et 0,93 ; C 20,48 et 20,59; S 9,91 ; Br 69,24 et 69,09. Calculé pour $[C^6Br^3H^2S]^2$: H 0,57 ; C 20,80 ; S 9,24 ; Br 69,36.

Cette composition correspond à l'une ou l'autre des deux formules $C^6H^2Br^3SH$ ou $[C^6H^2Br^3S]^2$. Mais comme le produit n'est pas soluble dans la potasse, c'est évidemment la deuxième formule qu'il convient de lui attribuer.

Pour confirmer cette constitution, j'ai bromé dans les mêmes conditions le disulfure de phényle.

Avec 10g de ce sulfure, j'ai obtenu 30g de dérivé bromé qui, après cristallisation dans le chloroforme, m'a fourni un produit identique au précédent (point de fusion : 178°-180°).

Analyse. — Trouvé pour 100 : Br 69,56. Calculé pour $[C^6Br^3H^2S]^2$: Br 69,36.

En résumé, lorsqu'on fait agir le brome en présence du bromure d'aluminium :

A chaud sur le thiophénol ou sur le disulfure de phényle, il se forme un produit bromé, insoluble dans la potasse, contenant de 74 à 85 pour 100 de brome;

A froid (0°) sur le thiophénol ou sur le disulfure de phényle, le même dérivé :

$$C^6H^2Br^3 - S - S - C^6H^2Br^3.$$

CHAPITRE VIII.

Méthodes analytiques.

Dans l'étude des produits indiqués au cours de ce travail, j'ai eu à doser les éléments suivants :

Carbone, hydrogène, soufre, sélénium, chlore et brome.

J'ai été obligé, pour obtenir des résultats concordants, de faire subir aux méthodes analytiques usuelles certaines modifications que je vais maintenant brièvement indiquer.

1° *Dosage du carbone et de l'hydrogène.* — La combustion de la matière organique a été faite en tube ouvert dans un courant d'oxygène. Comme elle contenait toujours du soufre ou du sélénium et quelquefois en plus un halogène, les vapeurs entraînées passaient sur une colonne d'un mélange d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb, puis sur un cylindre de toile de cuivre réduit, de $0^m,15$ de longueur.

Au lieu d'oxyde de cuivre ordinaire, je me suis servi de ponce granulée imbibée de nitrate de cuivre et chauffée au rouge pendant 4 ou 5 heures dans un moufle. Le chromate de plomb pulvérisé se fixe très bien sur cette ponce imprégnée d'oxyde de cuivre, et le tube dans lequel s'opère la combustion peut être porté à une haute température sans que la fusion se produise.

Plusieurs autres précautions sont à prendre dans ces dosages, notamment lorsque les substances à analyser contiennent du sélénium. En effet, il se forme tout d'abord, comme l'indique M. Chabrié, une huile volatile, ce qui oblige à conduire l'opération lentement, puis un résidu charbonneux qui entoure souvent toute la nacelle. D'une façon générale la combustion de ce résidu se fait

bien sous l'influence du courant d'oxygène, mais pour brûler les dernières portions qui se trouvent aux points de contact de la nacelle et du tube, on est obligé d'élever la température au rouge. Pour remédier à cet inconvénient, j'ai réduit le plus possible les points de contact du tube et de la nacelle en la munissant de 4 pieds. A cet effet, je découpe dans la partie supérieure de la nacelle, à partir du milieu, 4 petites lames horizontales larges de 1^{mm} environ et, après les avoir repliées verticalement, je les réduis à la longueur voulue.

J'ai remarqué aussi, comme l'indique M. Chabrié, qu'il se forme souvent un anneau d'anhydride sélénieux entre la partie chaude du tube à combustion et le tube à eau. L'interposition d'un cylindre de cuivre légèrement chauffé empêche la production de ce phénomène.

2° *Dosage du soufre.* — Les difficultés que présente la combustion des produits sulfurés dans un courant d'air, d'oxygène, seul ou chargé de vapeurs oxydantes, m'ont fait abandonner rapidement ces procédés.

La méthode de Carius, longue, fastidieuse, quelquefois même dangereuse, ne m'a fourni de bons résultats que dans quelques cas particuliers.

Les produits que j'ai étudiés étant peu volatils, je me suis arrêté au procédé indiqué par Pearson (1) : destruction de la substance sulfurée au moyen de l'acide azotique et du chlorate de potassium.

Voici le mode opératoire employé :

A la matière pesée, placée dans un ballon à fond plat, on ajoute 100^{cm^3} d'acide azotique et l'on chauffe doucement au bain de sable. On projette alors du chlorate de potassium, exempt de sulfate, par petites portions, en ayant soin d'agiter de temps en temps, le feu étant réglé de façon que le liquide entre en ébullition au bout de

(1) PEARSON, *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. IX, p. 271.

20 à 25 minutes. Dans ces conditions, on doit avoir employé environ 10^g de chlorate. L'ébullition est maintenue pendant un temps variant de 30 à 45 minutes. Le liquide est alors versé dans une capsule de porcelaine et évaporé au bain de sable. On reprend par l'eau et l'on précipite par le chlorure de baryum.

Le précipité de sulfate de baryum ne passe jamais à travers le filtre si l'on a soin de maintenir la liqueur à l'ébullition et d'ajouter alors, peu à peu, le chlorure de baryum.

3° *Dosage du sélénium.* — Au début, j'ai dosé cet élément en appliquant la méthode indiquée par M. Chabrié : destruction de la substance par l'acide azotique en tube scellé.

J'ai éprouvé, dans ces conditions, certaines difficultés. J'étais, en effet, obligé d'opérer à des températures élevées et, bien qu'étant souvent ouverts pendant le chauffage, les tubes se brisaient généralement avant que l'opération fût terminée.

Ces insuccès m'ont engagé à appliquer aux composés séléniés la méthode de Pearson, précédemment décrite pour les produits sulfurés.

Elle m'a fourni d'excellents résultats.

L'oxydation s'effectue régulièrement. Après évaporation, le produit est dissous dans l'eau et la solution introduite dans un vase de Bohême conique, de 1^l de capacité. Le liquide neutralisé est mis en présence d'un excès d'acide chlorhydrique et l'on maintient la température un peu au-dessous du point d'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore. On précipite alors le sélénium au moyen du bisulfite de sodium.

En maintenant la liqueur chaude, le sélénium rouge se transforme assez rapidement en sa variété noire.

On recueille sur un filtre taré, qu'on a eu soin de sécher pendant quelques heures dans une étuve chauffée à 80°.

Après lavage rapide à l'eau distillée, on sèche à 80° et l'on pèse.

Il est important de ne pas dépasser cette température car, ainsi que M. Chabrié l'indique, le sélénium augmente de poids lorsqu'on le chauffe au delà de 80°.

4° *Dosage du chlore et du brome.* — Au moment où j'étudiais les composés sulfurés et séléniés halogénés, un nouveau procédé d'analyse quantitative des halogènes venait d'être indiqué par MM. Baubigny et Chavannes [1].

Cette méthode a l'avantage d'être rapide et précise; je l'ai toujours employée avec succès.

CONCLUSIONS.

Dans le courant de ce travail, j'ai étudié des composés aromatiques sulfurés et séléniés dans lesquels le soufre ou le sélénium sont unis directement au noyau.

Voici brièvement les résultats que j'ai obtenus :

I. — Le soufre réagit sur les combinaisons organo-magnésiennes mixtes aromatiques de M. Grignard.

Le complexe sulfuré fournit lorsqu'on le traite :

1° Par l'eau : *Des thiols et des disulfures.*

Réaction générale qui s'applique à la synthèse des thiols et des disulfures de formule générale

$$R-SH \quad \text{et} \quad R-S-S-R,$$

R pouvant être :

a. *Un reste monovalent d'hydrocarbure aromatique;*

b. *Un reste monovalent d'hydrocarbure aromatique où un atome d'hydrogène est remplacé par un* Cl *ou un* Br.

---

(1) BAUBIGNY et CHAVANNES, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. LXXXI, p. 396.

c. *Un reste monovalent d'hydrocarbure aromatique où un atome d'hydrogène est remplacé par une fonction éther-oxyde.*

2° Par les chlorures d'acides : *Les éthers-sels des acides*

R — CO — SH.

3° Par les éthers simples des alcools : *Les sulfures mixtes de formule*

R — S — R′.

II. — Le sélénium réagit sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes de M. Grignard. Le complexe sélénié formé fournit lorsqu'on le traite :

1° Par l'eau : *Des sélénophénols, des séléniures et des diséléniures.*

Réaction générale qui s'applique à la synthèse des sélénophénols, des séléniures et des diséléniures de formule générale

R — Se — H, R — Se — R, R — Se — Se — R,

R pouvant être :

a. *Un reste monovalent d'hydrocarbure aromatique;*

b. *Un reste monovalent d'hydrocarbure aromatique où un atome d'hydrogène est remplacé par un* Cl *ou un* Br;

c. *Un reste monovalent d'hydrocarbure aromatique où un atome d'hydrogène est remplacé par une fonction éther-oxyde.*

Dans ce dernier cas, il n'y a pas formation de séléniure.

2° Par les chlorures d'acides : *Les éthers-sels des acides*

R — CO — SeH.

3° Par les éthers simples des alcools : *Les séléniures mixtes de formule*

R — Se — R′.

III. — J'ai montré de plus que :

1° Sur les thiols et sélénophénols, l'eau oxygénée ou l'eau de brome réagissent pour donner naissance aux disulfures ou aux diséléniures;

2° Par électrolyse on peut transformer le thiophénol en disulfure, le sélénophénol en diséléniure;

3° Par le même agent on peut réduire le disulfure de phényle et le transformer en thiophénol;

Dans les mêmes conditions, le diséléniure de phényle n'est pas réduit;

4° Le brome, en présence du bromure d'aluminium, agit à froid sur le thiophénol et sur le disulfure de phényle pour donner naissance au même dérivé bromé.

Étude de l'indice de réfraction de quelques-uns des corps précédemment décrits.

Les indices de réfraction de quelques-uns des corps décrits dans le Mémoire précédent ont été déterminés au moyen du réfractomètre de Pulfrich.

Voici le principe de cet instrument dont l'emploi n'exige qu'une faible quantité de matière [1].

Sur la face supérieure, disposée horizontalement, d'un prisme rectangle en verre très réfringent, on place une cuve cylindrique dont le fond est formé d'une lame de verre, à faces parallèles, de même indice que le prisme. La lumière pénétrant sous l'incidence rasante dans le liquide à étudier placé à l'intérieur de la cuve, on mesure l'angle i sous lequel le rayon limite émerge de la face verticale du prisme; l'indice n du corps étudié est donné par la formule

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i},$$

N étant l'indice du prisme.

---

[1] *Voir*, pour les détails de l'appareil, le *Journal de Physique*, 3e série, t. V, 1896, p. 73.

Dans toutes mes observations, je me suis servi du même prisme d'indice $N_D = 1,75184$.

Avant de faire chaque série de déterminations, j'ai vérifié la position du zéro du cercle divisé au moyen de l'appareil autocollimateur. La graduation était en retard de 4'; j'ai donc augmenté de cette valeur tous les angles lus dans la suite.

En utilisant un des liquides étudiés plus loin, j'ai constaté que, pour une température fixe ([1]), les différentes lectures que j'ai faites présentaient au maximum une différence de 1'. Cette erreur de lecture, dans mes expériences, produit une variation de 1 unité de quatrième ordre décimal sur la valeur de l'indice.

L'erreur que j'ai pu commettre dans l'évaluation des températures est d'environ $\frac{1}{5}$ de degré. Il est facile, à l'inspection des Tableaux qui suivent, de constater qu'en moyenne la variation d'indice, pour 1°C., est d'environ 5 unités du quatrième ordre décimal; l'erreur commise pour $\frac{1}{5}$ de degré est donc de 1 unité du quatrième ordre décimal. Les nombres obtenus dans ce travail sont, par suite, approchés à 2 unités près du quatrième ordre décimal.

Les recherches ont porté sur trois séries de composés sulfurés :

1° Les thiols;

2° Les sulfures mixtes;

3° Les éthers-sels des thiols.

Pour tous ces corps, j'ai étudié la marche générale de la variation de l'indice en fonction de la température pour la raie D et les deux raies α et β de l'hydrogène. Pour quelques-uns, qui sont solides à la température ordinaire,

---

([1]) Je m'étais assuré cette température au moyen de l'eau de la canalisation de la ville, après avoir renouvelé l'eau des conduites du laboratoire par un écoulement prolongé. Dans ces conditions, le thermomètre de l'appareil n'a pas accusé de variation de température sensible.

il m'a été possible de les maintenir à l'état de surfusion et d'étudier, dans ces conditions, la variation de l'indice avec la température.

Quelques essais, faits avec les composés séléniés liquides dont je disposais ne m'ont fourni aucun résultat, ces corps étant trop fortement colorés.

1° *Thiols.*

Deux thiols seulement ont été étudiés :

Le thiophénol $C^6H^5—SH$.................. ébull. à 168°

Le paraméthoxythiophénol $C^6H^4\begin{cases}OCH^3{}_{(1)}\\SH_{(4)}\end{cases}$... ébull. à 227°-230°

Les Tableaux suivants résument les résultats obtenus :

$C^6H^5—SH$.

Température.	n_{H_α}.	n_D.	n_{H_β}.
4°,5...	1,5915	1,5982	1,6155
14 ...	1,5865	1,5931	1,6104
23,5...	1,5814	1,5879	1,6048
33,5...	1,5760	1,5824	1,5991
43,5...	1,5703	1,5767	1,5931
53,5...	1,5648	1,5710	1,5871

$C^6H^4\begin{cases}OCH^3{}_{(1)}\\SH_{(4)}\end{cases}$.

Température.	n_{H_α}.	n_D.	n_{H_β}.
5°,5...	1,5849	1,5915	1,6081
15 ...	1,5806	1,5872	1,6033
25 ...	1,5759	1,5822	1,5986
29,5...	1,5738	1,5802	1,5965
39 ...	1,5693	1,5757	1,5919
46,5...	1,5661	1,5725	1,5884
52,5...	1,5633	1,5697	1,5853

2° *Sulfures mixtes.*

Les sulfures mixtes sur lesquels ont porté mes recherches sont les suivants :

Sulfure de méthyle et de phényle	$CH^3—S—C^6H^5$	ébull. à 187°-190°
Sulfure d'éthyle et de phényle	$C^2H^5—S—C^6H^5$	ébull. à 198°-206°
Sulfure de benzyle et de phényle	$C^6H^5—CH^2—S—C^6H^5$	fusion à 40°- 41°
Sulfure de benzyle et de parachlorophényle ..	$C^6H^5—CH^2—\underset{(1)}{S}—C^6H^4—\underset{(4)}{Cl}$	fusion à 52°- 53°
Sulfure de benzyle et de paraxylyle.........	$C^6H^5—CH^2—S—C^6H^3(CH^3)^2{}_{(1.4)}$	fusion à 35°

Les résultats numériques sont consignés dans les Tableaux suivants :

$CH^3 - S - C^6H^5$.

Température.	n_{H_α}.	n_D.	n_{H_β}.
15°,5...	1,5821	1,5886	1,6054
26,5...	1,5761	1,5826	1,5991
33,5...	1,5730	1,5793	1,5959
34,5...	1,5722	1,5786	1,5951
40,5...	1,5691	1,5753	1,5926
44 ...	1,5674	1,5735	1,5908
52 ...	1,5632	1,5694	1,5855

$C^2H^5 - S - C^6H^5$.

Température.	n_{H_α}.	n_D.	n_{H_β}.
15° ...	1,5642	1,5701	1,5855
22,5...	1,5604	1,5662	1,5814
28,5...	1,5572	1,5631	1,5781
34 ...	1,5544	1,5602	1,5752
42 ...	1,5501	1,5558	1,5706
49,5...	1,5464	1,5522	1,5663

$C^6H^5 - CH^2 - S - C^6H^5$.

	Température.	n_{H_α}.	n_D.	n_{H_β}.
Surfusion.	34° ...	1,6096	1,6166	1,6345
Surfusion.	38 ...	1,6075	1,6144	»
Surfusion.	38 ...	1,6076	1,6145	1,6326
Surfusion.	39,5...	1,6068	1,6135	1,6317
	43 ...	1,6050	1,6121	1,6299
	48,5...	1,6028	1,6097	1,6276

Température.	n_{H_α}.	n_D.	n_{H_β}.
52° ...	1,6010	1,6078	1,6256
56 ...	1,5994	1,6062	1,6238
60,5...	1,5968	1,6037	1,6211
66 ...	1,5946	1,6013	1,6189
71 ...	1,5921	1,5988	1,6162
76 ...	1,5899	1,5964	1,6138
85 ...	1,5855	1,5921	1,6093

$C^6H^5 - CH^2 - \underset{(1)}{S} - \underset{(4)}{C^6H^4Cl}$.

Température.	n_{H_α}.	n_D.	n_{H_β}.
52°.....	1,6077	1,6150	»
58.....	1,6048	1,6120	»
59.....	1,6038	1,6115	»
63.....	1,6021	1,6096	»

Température.	n_{H_α}.	n_D.	n_{H_β}.
63° ...	1,6022	1,6097	»
68 ...	1,5993	1,6071	»
72,5...	1,5975	1,6050	»
74,5...	1,5965	1,6041	»
86 ...	1,5908	1,5984	»

Il m'a été impossible de maintenir ce corps en surfusion et de déterminer les indices par rapport à la raie H_β.

$C^6H^5 - CH^2 - S - C^6H^3(CH^3)^2_{(1,4)}$.

Température.	n_{H_α}.	n_D.	n_{H_β}.	Température.	n_{H_α}.	n_D.	n_{H_β}.
°				°			
Surfusion. 15 ...	1,6007	1,6073	1,6243	42,5...	»	1,5945	»
Surfusion. 22,5...	1,5971	1,6038	1,6203	51 ...	1,5835	1,5905	1,6060
Surfusion. 26,5...	1,5951	1,6018	1,6184	61 ...	1,5788	1,5856	1,6013
Surfusion. 29 ...	»	1,6009	»	66 ...	1,5767	1,5835	1,5990
Surfusion. 32 ...	1,5927	1,5994	1,6156	68 ...	»	1,5827	»
Surfusion. 34,5...	1,5915	1,5982	1,6146	71,5...	1,5741	1,5808	1,5965
36 ...	1,5907	1,5976	1,6137	73 ...	»	1,5804	»
40 ...	1,5886	1,5955	1,6118	73 ...	1,5737	1,5803	1,5960
41,5...	»	1,5950	»	74 ...	»	1,5800	»
				83 ...	»	1,5760	»

3° *Éthers des thiols.*

Quatre de ces sels ont été étudiés :

L'éther acétique du thiophénol.............	$CH^3 - COS - C^6H^5$	ébull. à 228°-234°
L'éther acétique du parachlorothiophénol.....	$CH^3 - COS - C^6H^4 - Cl$ (1) (4)	fusion à 39°- 40°
L'éther acétique du paraméthoxythiophénol...	$CH^3 - COS - C^6H^4 - O - CH^3$ (1) (4)	ébull. à 188° sous 45mm
L'éther benzoïque du phénol.............	$C^6H^5 - COS - C^6H^5$	fusion à 56°

$CH^3 - COS - C^6H^5$.

Température.	n_{H_α}.	n_D.	n_{H_β}.	Température.	n_{H_α}.	n_D.	n_{H_β}.
°				°			
15,5...	1,5678	1,5737	1,5894	36,5...	1,5578	1,5635	1,5785
22 ...	1,5648	1,5706	1,5858	43,5...	1,5543	1,5600	1,5747
28,5...	1,5615	1,5673	1,5823	52,5...	1,5501	1,5560	1,5706

$CH^3 - COS - C^6H^4 - Cl$
(1) (4)

	Température.	n_{H_α}.	n_D.	n_{H_β}.	Température.	n_{H_α}.	n_D.	n_{H_β}.
Surfusion.	19° ...	1,5800	1,5860	»	44°,5...	1,5681	1,5740	1,5896
Surfusion.	21,5...	1,5787	1,5847	1,6005	49,5...	1,5658	1,5717	1,5873
Surfusion.	25 ...	1,5771	1,5830	1,5987	51 ...	1,5654	1,5713	»
Surfusion.	32 ...	1,5735	1,5795	1,5951	59 ...	1,5617	1,5677	1,5828
Surfusion.	34 ...	1,5730	1,5790	1,5947	62 ...	1,5603	1,5662	1,5813
Surfusion.	37 ...	1,5713	1,5774	1,5929	73 ...	1,5552	1,5611	1,5762
Surfusion.	39 ...	1,5706	1,5767	1,5924	77 ...	1,5533	1,5591	1,5740
Surfusion.	39,5...	1,5703	1,5764	1,5918	79 ...	1,5522	1,5580	1,5729
	42 ...	1,5694	1,5754	1,5908	85 ...	1,5498	1,5557	1,5703

$CH^3 - COS - C^6H^4 - O - CH^3$.

Température.	n_{H_α}.	n_D.	n_{H_β}.	Température.	n_{H_α}.	n_D.	n_{H_β}.
14°,5...	1,5692	1,5753	1,5910	38°.....	1,5591	1,5650	1,5804
22,5...	1,5658	1,5718	1,5876	46.....	1,5557	1,5617	1,5768
30,5...	1,5624	1,5683	1,5838	52.....	1,5530	1,5588	1,5741

$C^6H^5 - COS - C^6H^5$.

	Température.	n_{H_α}.	n_D.	n_{H_β}.	Température.	n_{H_α}.	n_D.	n_{H_β}.
Surfusion.	46° ...	»	1,6277	»	57° ...	»	1,6229	»
Surfusion.	47 ...	»	1,6273	»	59,5...	»	1,6215	»
Surfusion.	49 ...	»	1,6264	»	65,5...	»	1,6193	»
Surfusion.	51 ...	»	1,6255	»	67,5...	»	1,6183	»
Surfusion.	54 ...	»	1,6243	»	75 ...	»	1,6151	»
Surfusion.	54 ...	»	1,6243	»	75 ...	»	1,6150	»
Surfusion.	56,5...	»	1,6231	»	85 ...	»	1,6103	»

Conclusions. — Il est facile de constater, surtout en traçant la courbe des valeurs des indices en fonction de la température, que :

1° Pour tous les corps étudiés, l'indice diminue avec la température;

2° La courbe représentative des valeurs de l'indice aux différentes températures étudiées est sensiblement une droite;

3° La dispersion ($N_{H_\beta} - N_{H_\alpha}$) n'est pas constante et diminue avec la température;

4° La marche générale de la variation des indices de réfraction n'est pas troublée quand la température passe par le point de solidification et que le liquide refroidi est à l'état de surfusion.

Loi de Gladstone et Dale.

J'ai cherché si la loi de Gladstone et Dale $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$ s'appliquait à quelques-uns des corps précédents.

Dans ce but, j'ai déterminé, par la méthode du flacon, la densité de ces liquides à diverses températures, et j'ai constaté que, dans les limites des observations, elle varie proportionnellement à la température et qu'on a :

$$d_t = d_0(1 - \alpha t),$$

α étant le coefficient de dilatation.

Le Tableau suivant contient les résultats obtenus :

Pour deux de ces corps, la densité à 0° a été calculée par extrapolation.

$CH^3 - S - C^6H^5$.		$CH^3 - COS - C^6H^5$.		$CH^3 - COS - C^6H^4 - OCH^3$.	
d_0 (¹)...	1,128	d_0 (¹)...	1,138	d_0......	1,118
d_{11}.....	1,117	d_{10}.....	1,129	d_{12}.....	1,178
d_{23}.....	1,104	d_{23}.....	1,117	d_{25}.....	1,167
d_{37}.....	1,092	d_{40}.....	1,101	$d_{36,5}$....	1,156
d_{44}.....	1,085	d_{50}.....	1,092	d_{50}.....	1,144
d_{55}.....	1,076				

(¹) Extrapolation.

L'expression $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$ devient, dans ces conditions,

$$\frac{n-1}{d_0(1-\alpha t)} = \text{const.} \qquad \text{ou} \qquad \frac{n-1}{1-\alpha t} = \text{const.}$$

En différenciant, il vient

$$dn(1-\alpha t) + (n-1)\alpha\, dt = 0,$$

$$\frac{dn}{dt}\,\frac{1-\alpha t}{n-1} = -\alpha.$$

L'expression $\frac{1-\alpha t}{n-1}$ étant constante, je l'exprime en fonction de l'indice à 0°, et il vient

$$\frac{dn}{dt}\,\frac{1}{n_0-1} = -\alpha,$$

$\frac{dn}{dt}$ (coefficient angulaire des droites représentant les indices en fonction de la température) est facile à calculer par des moyennes.

n_0 est calculé par extrapolation.

On peut donc comparer ainsi les valeurs de α fournies :

1° Par la loi de Gladstone et Dale;

2° Par l'étude de la variation de la densité avec la température.

Voici les résultats obtenus :

$CH^3 - S - C^6H^5$.

	Raies.		
	H_α.	D.	H_β.
$-\frac{dn}{dt}$	0,000 524	0,000 536	0,000 545
n_0	1,5902	1,5969	1,6122
$\alpha = -\frac{dn}{dt(n_0-1)}$	0,000 887	0,000 897	0,000 890
α trouvé par les densités.		0,000 886	

$CH^3 - COS - C^6H^5$.

	Raies.		
	H_α.	D.	H_β.
$-\frac{dn}{dt}$	0,000 479	0,000 490	0,000 511
n_0	1,5752	1,5813	1,5973
$\alpha = -\frac{dn}{dt(n_0-1)}$	0,000 833	0,000 842	0,000 855
α trouvé par les densités..		0,000 808	

$CH^3 - COS - C^6H^4 - O\,CH^3$.

	Raies.		
	H_α.	D.	H_β.
$-\frac{dn}{dt}$	0,000 433	0,000 442	0,000 448
n_0	1,5755	1,5817	1,5979
$\alpha = -\frac{dn}{dt(n_0-1)}$	0,000 752	0,000 759	0,000 749
α trouvé par les densités..		0,000 756	

Conclusions. — Des résultats précédents on peut conclure :

1° Les valeurs de α (coefficients de dilatation des liquides étudiés), obtenues en appliquant la loi de Gladstone et Dale, sont sensiblement les mêmes que celles que fournit l'étude de leurs densités.

2° Pour un même corps, la valeur de α varie avec la radiation par rapport à laquelle on a pris l'indice. Elle semble augmenter quand la longueur d'onde diminue.

Loi de Lorentz.

Aux mêmes corps étudiés plus haut j'ai appliqué la loi de Lorentz $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = \text{const.}$

Les résultats sont consignés dans le Tableau suivant :

Valeurs de $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d}$.

	$CH^3-S-C^6H^5$. Raie.			$CH^3-COS-C^6H^5$. Raie.			$CH^3-COS-C^6H^4-OCH^3$. Raie.		
Température.	H_α.	D.	H_β.	H_α.	D.	H_β.	H_α.	D.	H_β.
14°,5...	»	»	»	»	»	»	50,76	51,21	52,35
15,5...	37,20	37,54	38,03	40,09	40,43	41,33	»	»	»
22 ...	»	»	»	41,95	42,33	43,22	»	»	»
22,5...	»	»	»	»	»	»	50,77	51,23	52,37
26,5...	37,24	37,57	38,43	»	»	»	»	»	»
34,5...	37,29	37,63	38,50	»	»	»	»	»	»
38 ...	»	»	»	»	»	»	50,88	51,29	52,48
43,5...	»	»	»	44,14	44,52	45,48	»	»	»
44 ...	37,35	37,68	38,61	»	»	»	»	»	»
52 ...	»	»	»	»	»	»	51,00	51,44	52,60
52,5...	»	»	»	44,35	44,74	45,71	»	»	»

Conclusions. — 1° Pour un même corps, les valeurs de l'expression $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d}$ se rapprochent toutes du même nombre pour les différentes radiations et aux différentes températures;

2° La valeur de cette expression croît avec la température pour chaque radiation;

3° La valeur de cette expression, pour une même température, augmente quand la longueur d'onde diminue.

SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRO-OPTIQUES DES LIQUEURS MIXTES;

PAR M. J. CHAUDIER.

PREMIÈRE PARTIE.

TRAVAUX ANTÉRIEURS SUR LES LIQUEURS MIXTES.

Les modifications subies par la lumière lorsqu'elle traverse un liquide (ou une liqueur mixte) placé dans un champ magnétique ont été découvertes et étudiées à peu près à la même époque par M. Majorana et par M. Meslin.

Je me propose, dans ce Chapitre, d'exposer les principaux résultats obtenus par ces deux physiciens.

I. — TRAVAUX DE M. MAJORANA.

M. Majorana (1) a réussi à mettre en évidence dans un champ magnétique un phénomène analogue à celui de Kerr dans le champ électrostatique. Le dispositif expérimental employé est le suivant : un vase rempli de liquide est placé entre les pièces polaires d'un puissant électro-aimant du type Weiss; la lumière polarisée par un nicol traverse le liquide normalement aux lignes de force, et les rayons modifiés par l'action du champ sont reçus sur un analyseur. Deux lames de verre précèdent cet analyseur : la première permet de compenser la double réfraction accidentelle due aux parois du vase; la deuxième peut être soumise à des compressions normales ou parallèles aux lignes de force du champ, elle sert à compenser et à mesurer la biréfringence du liquide placé dans le

(1) Q. MAJORANA, *Rendiconti dei Lincei*, vol. XI, 1er semestre 1902, p. 374, 463, 531, et 2e semestre, p. 90 et 139.

champ magnétique. L'intensité du phénomène est maxima lorsque la section du nicol polariseur fait un angle de 45° avec la direction des lignes de force du champ.

M. Majorana a constaté que le chlorure ferrique *pur* et récemment préparé est inactif, mais que sous l'action prolongée de la chaleur et de la lumière et aussi par la vieillesse il acquérait une très faible biréfringence.

Le phénomène est très net avec le fer dialysé et peut présenter des apparences diverses. M. Majorana appelle biréfringence *positive* une biréfringence susceptible d'être compensée par la compression d'une lame de verre parallèlement aux lignes de force, et biréfringence *négative* celle qui est susceptible d'être compensée par l'étirement du verre parallèlement aux lignes de force.

Suivant le mode de préparation du fer dialysé ou son âge, M. Majorana a observé les phénomènes suivants :

a. La biréfringence est positive et croît régulièrement avec le champ (cas du fer dialysé récent);

b. La biréfringence est négative et croît régulièrement avec le champ (cas du Bravais récent);

c. La biréfringence est d'abord positive, puis nulle, puis négative, et croît ensuite régulièrement (type le plus fréquent).

Les meilleurs résultats obtenus avec le fer dialysé ont donné une biréfringence de $0^{\lambda},12$ sous une épaisseur de 7^{cm} avec un champ de 18000 gauss; en employant le fer dialysé du commerce de préparation ancienne, on obtient $0^{\lambda},25$.

Les fers dialysés commerciaux connus sous le nom de *fer Bravais* et de *fer Carlo Erba* se sont montrés particulièrement actifs; ils suivent la loi du type *c* et présentent un point d'inversion correspondant à un champ d'autant plus faible qu'ils sont plus vieux. Avec un fer Bravais très vieux (d'une dizaine d'années), ramené à la densité 1,001 et dans un champ de 18000 gauss, M. Majorana a

mesuré une biréfringence de 12λ. C'est avec ces liquides très actifs, dont le point d'inversion correspond à une faible valeur du champ, que ce physicien a pu avec une approximation suffisante établir les lois résumées dans la formule suivante :

$$\beta = K \frac{l(\delta - 1) H^2 \lambda_{Na}^2}{\lambda^2};$$

β est la biréfringence due à l'action du champ magnétique;

H est l'intensité de ce champ;

l est l'épaisseur du liquide, normalement aux lignes de force;

$\delta - 1$ est la concentration (δ étant la densité du liquide rapportée à l'eau);

λ_{Na} et λ sont les longueurs d'onde du sodium et de la radiation utilisée;

K est une constante variable avec les liquides, mais d'une valeur absolue supérieure à 2×10^{-8} pour les liquides actifs.

M. Majorana pense que les fers dialysés ne peuvent être actifs que s'ils renferment des impuretés soit à l'état de chlorure (fer dialysé récemment préparé), soit à l'état de chlore (fer Bravais). Il a constaté que l'action de l'acide nitrique variait avec l'âge du produit : une modification chimique serait donc produite par la vieillesse du liquide.

M. Majorana fait aussi remarquer que les liquides actifs présentent un pouvoir absorbant considérable pour la lumière, et qu'ils se comportent, sous l'action d'un champ magnétique uniforme, comme les cristaux uniaxes doués de dichroïsme, dont l'axe serait parallèle aux lignes de force du champ.

Pour vérifier si la biréfringence magnétique est un phénomène instantané comme celui de Kerr, M. Majorana emploie un procédé analogue à celui de MM. Abraham et Lemoine; le champ magnétique est produit au moyen de la décharge d'un condensateur, la source de lumière uti-

lisée étant l'étincelle même de décharge du condensateur : on constate que le commencement de la biréfringence et celui de la luminosité de l'étincelle sont simultanés; le dispositif expérimental ne permet pas d'observer si la biréfringence disparaît avec le champ, mais cette disparition simultanée est probable.

En étudiant la biréfringence magnétique avec certaines solutions de fer, M. Majorana fut amené à découvrir un nouveau phénomène, la rotation du plan de polarisation de la lumière, lorsque ce plan n'est ni parallèle ni normal au champ magnétique; il a donné à ce phénomène le nom de *rotation bimagnétique* du plan de polarisation.

La rotation est dite *positive* ou *négative* selon que le plan de polarisation se rapproche ou s'éloigne de la normale au champ; le signe de la rotation est indépendant du sens du courant excitateur. Le chlorure ferrique dilué dans l'eau est inactif s'il est pur, mais il présente le phénomène de rotation bimagnétique lorsqu'il renferme certains hydrates de fer dont la composition n'a pu être fixée par M. Majorana. D'ailleurs cette activité est passagère, elle diminue rapidement et disparaît le lendemain de la préparation.

Pour établir les lois du phénomène, il faut se servir d'une lumière monochromatique, à cause de la variation des pouvoirs rotatoires avec la couleur; l'expérience et la théorie montrent que la rotation est maxima si le plan de polarisation est incliné à 45° sur les lignes de force du champ.

Des expériences de M. Majorana il résulte que :

1° La rotation bimagnétique du plan de polarisation est proportionnelle à l'épaisseur du liquide traversé par la lumière;

2° Le pouvoir rotatoire croît d'abord assez rapidement avec le champ, et à partir d'une certaine intensité tend à devenir constant;

3° La rotation peut être positive ou négative suivant le mode de préparation active; en général, la rotation est négative.

M. Majorana fait remarquer que, pour interpréter le phénomène de la rotation bimagnétique, il suffit d'admettre une inégale absorption par le liquide des deux composantes de la vibration normale et parallèle au champ; d'autre part, la biréfringence provient d'une différence de marche entre ces deux composantes. M. W. Voigt (¹) a retrouvé les lois énoncées par M. Majorana en s'appuyant sur les principes qu'il a adoptés pour établir la théorie mathématique du phénomène de Kerr; il résulte de ses calculs que la rotation bimagnétique doit coexister avec la biréfringence.

M. Majorana a constaté, en effet, que la biréfringence magnétique était souvent accompagnée de dichroïsme et que, dans ce cas, l'onde la plus lente était aussi la plus absorbée. Cependant, il a trouvé quelques échantillons de fer dialysé doués d'une faible biréfringence positive et d'une rotation bimagnétique négative, et inversement; il en a conclu que le signe du dichroïsme n'était pas toujours lié à celui de la biréfringence et qu'il était nécessaire d'introduire de nouvelles hypothèses dans la théorie de M. Voigt pour expliquer complètement ces phénomènes magnéto-optiques (²).

Expériences de M. A. Schmauss (³). — M. Majorana n'avait pu expliquer la diversité des résultats obtenus avec différents échantillons d'une même substance; il attribuait à des impuretés du liquide la cause de ces variations. M. Schmauss a donné une interprétation de ce phénomène complexe en remarquant que toutes les liqueurs

(¹) W. VOIGT, *Rendiconti dei Lincei,* vol. XI, 1er semestre 1902, p. 505.

(²) Q. MAJORANA, *Rendiconti dei Lincei,* vol. XI, 2e sem. 1902, p. 97.

(³) A. SCHMAUSS, *Drude's Annalen der Physik,* t. XII, 1903, p. 186-195.

actives étaient *colloïdales*, et que, par suite, la biréfringence observée par M. Majorana pouvait s'expliquer par l'orientation sous l'action du champ magnétique des particules ultramicroscopiques de fer en suspension dans ces liqueurs.

Dans cette hypothèse, un accroissement de viscosité de la dissolution doit contrarier ou même empêcher la production du phénomène. M. Schmauss a constaté, en effet, que si l'on ajoute de la gélatine à la dissolution colloïdale, la biréfringence n'apparaît ou ne disparaît qu'au bout d'un temps d'autant plus long que la dissolution est plus visqueuse. Bien plus, la biréfringence peut être rendue permanente, si la gélatine fait prise pendant que le colloïde actif est placé dans le champ magnétique; on obtient alors une lame de gelée biréfringente, présentant les propriétés d'une lame cristalline et rétablissant la lumière entre deux nicols croisés.

M. Schmauss a aussi étudié l'influence de la température sur les dissolutions colloïdales actives : la biréfringence diminue quand la température s'élève, puis elle s'annule, change de signe et croît en valeur absolue, le point d'inversion étant d'ailleurs indépendant de la concentration de la liqueur. M. Schmauss pense que les effets de la température sont dus à une variation inégale de la perméabilité de la dissolution et des particules en suspension dans ce milieu.

D'autres expériences effectuées avec des dissolutions colloïdales de mastic, de savon, de soufre, d'or et d'argent n'ont pas donné de résultats.

Expériences de MM. Cotton et Mouton (¹). — Ces physiciens ont confirmé et complété l'interprétation des phénomènes de M. Majorana, donnée par M. Schmauss, en étudiant simultanément les propriétés magnéto-optiques

(¹) Cotton et Mouton, *Comptes rendus*, t. CXLI, 1905, p. 317 et 349.

et la structure même des liqueurs actives, qui renferment, comme toutes les solutions colloïdales, des grains ultramicroscopiques en suspension. MM. Cotton et Mouton démontrent que la biréfringence magnétique est liée à la présence de ces particules par les expériences suivantes :

1° Quand on filtre le liquide actif (vieux échantillon de fer Bravais) sur une paroi de collodion, le liquide n'ayant pas traversé la membrane présente une biréfringence magnétique très grande, tandis que le liquide incolore qui a passé est inactif.

2° Si le liquide actif se repose pendant plusieurs mois dans un flacon, il devient plus opaque à la partie inférieure, et la biréfringence magnétique produite avec des échantillons prélevés à la surface est plus petite que la biréfringence obtenue avec des échantillons prélevés au fond. Les grains sont donc relativement gros, puisqu'ils tombent; ils sont pourtant ultramicroscopiques et animés de mouvements browniens très vifs.

MM. Cotton et Mouton ont aussi constaté que la grandeur de la biréfringence dépend de la grosseur de ces grains : quand on chauffe en tube scellé dans une étuve à 100° une solution colloïdale d'hydroxyde ferrique dialysé récemment préparé, la biréfringence du liquide croît avec la durée du chauffage; sa viscosité et son opacité augmentent aussi, et l'examen ultramicroscopique montre que la *grosseur* des grains est nettement augmentée par le chauffage. La valeur de la biréfringence magnétique dépend donc à la fois de la présence et des dimensions des particules en suspension dans la liqueur; elle est produite, comme l'ont prouvé les expériences de M. Schmauss, sur les liquides actifs coagulés, par l'orientation de ces particules.

Avec la dissolution précédente, la grandeur de la biréfringence était suffisante pour permettre à MM. Cotton et Mouton de mesurer avec précision sa variation en fonc-

tion de l'intensité du champ : la biréfringence croît, dans ce cas, à peu près comme le carré du champ et sans inversion.

En étudiant le fer Bredig, obtenu par le procédé de préparation des métaux précieux en dissolution colloïdale, ces physiciens ont constaté que la biréfringence croissait d'abord très rapidement avec le champ, puis plus lentement, et à partir d'une certaine intensité (3000 gauss environ) tendait vers une valeur constante. Ce liquide renferme aussi des grains visibles à l'examen ultramicroscopique.

Enfin MM. Cotton et Mouton ont signalé un cas de biréfringence magnétique obtenu avec un liquide ne *renfermant pas de fer*. Par l'action d'une solution diluée de carbonate de sodium sur une solution diluée d'azotate de calcium, ils préparent un liquide qui conserve assez longtemps en suspension des cristaux très petits de carbonate de calcium; ce liquide présente une biréfringence négative dont la loi de variation est analogue à celle du fer Bredig ([1]), avec la rotation bimagnétique, indépendante du sens du champ.

Des expériences complémentaires et des remarques de M. Schmauss d'une part, de MM. Cotton et Mouton d'autre part, il résulte donc que le phénomène découvert par M. Majorana est déterminé par les dimensions des particules solides orientées dans le milieu liquide, sous l'action du champ magnétique : si les particules sont très petites, les mouvements browniens qui les agitent contrarient cette orientation et nuisent à la production du phéno-

([1]) Au cours des expériences sur la biréfringence électrique, j'avais été amené à étudier comparativement l'action du champ magnétique sur les liqueurs actives dans le champ électrique et j'avais constaté, dès le mois de mars 1904, que ces liqueurs présentaient pour la plupart une biréfringence magnétique. Ces résultats généraux ont été publiés (*Comptes rendus*, 22 janvier 1906) dès que j'ai eu connaissance du cas particulier signalé par MM. Cotton et Mouton.

mène; si les particules sont trop grosses, la biréfringence ne se manifeste pas, la rotation bimagnétique provenant de l'inégalité d'intensité des deux composantes principales de la vibration est le phénomène prépondérant; enfin, lorsque la grandeur des particules est comprise dans de certaines limites, la biréfringence magnétique est observable et susceptible de mesures précises.

II. — Travaux de M. Meslin.

M. Meslin ([1]) s'est proposé de rechercher si les dissolutions et les liquides à l'intérieur desquels on crée une dissymétrie soit par un champ magnétique, soit par un champ électrique dont les lignes de force sont perpendiculaires aux rayons lumineux qui traversent ces corps, sont susceptibles de manifester le phénomène du dichroïsme. Le dispositif expérimental est le suivant : une cuve en verre de forme parallélépipédique renfermant le liquide est placée entre les pôles d'un électro-aimant ou d'une machine électrostatique; un faisceau de lumière naturelle traverse le liquide normalement au champ, puis est reçu sur un polariscope à lame de biquartz de Soleil dont l'analyseur biréfringent fournit deux images.

Dès le début de ses expériences, M. Meslin a remarqué que les solutions ou les liquides n'étaient actifs que s'ils renfermaient en suspension des particules solides cristallines et il donna à ces liqueurs ainsi constituées le nom de *liqueurs mixtes*. D'ailleurs les poudres amorphes telles que l'amidon et le lycopode, et les corps cristallisés dans le système cubique, ne rendent pas les liquides actifs.

M. Meslin a d'abord étudié des liqueurs à particules colorées (bichromate de potasse, hélianthine, sulfate de cuivre, etc.) et il a observé un dichroïsme de sens variable

---

([1]) G. Meslin, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 888, 930, 1059, 1305, 1438, 1641, et t. CXXXVII, p. 247.

selon les constituants de la liqueur; le dichroïsme est dû à l'inégale absorption des deux composantes lumineuses qui vibrent parallèlement et perpendiculairement au champ : si la vibration la plus absorbée est parallèle au champ, par analogie avec le genre d'absorption que présentent les cristaux dichroïques positifs (quartz enfumé, par exemple), on dira que le dichroïsme magnétique ou électrique est *positif;* si la vibration la plus absorbée est celle qui est perpendiculaire au champ, par analogie avec les cristaux dichroïques négatifs (tourmaline par exemple), on dira que le dichroïsme magnétique ou électrique est *négatif*.

Mais M. Meslin n'a pas seulement observé le phénomène précédent avec des liqueurs mixtes à constituant solide coloré, il l'a aussi observé avec des liqueurs formées de particules cristallines incolores (chlorate de potasse, bicarbonate de soude, acide borique, etc.) disséminées dans un liquide incolore (benzine, sulfure de carbone, alcool amylique, etc.). Dès lors, le terme de *dichroïsme magnétique* ou *électrique* ne caractérise pas rigoureusement le phénomène, qui provient non d'une inégalité d'*absorption,* mais d'une inégalité de *modification* subie par les composantes principales de la lumière dans leur passage à travers les liqueurs mixtes. M. Meslin a conservé néanmoins le terme de *dichroïsme* ainsi généralisé pour désigner ces phénomènes.

Si la lumière incidente est de la lumière polarisée à 45° de la direction du champ par exemple, on peut remplacer la vibration lumineuse par ses deux composantes principales, qui sont égales; mais, à la sortie de la liqueur, ces deux composantes inégalement modifiées deviennent inégales et donnent naissance à une vibration résultante rectiligne qui ne fait plus avec le champ un angle de 45° : le plan de polarisation a donc été dévié. Ce phénomène qui augmente avec l'épaisseur du liquide traversé peut être

rapproché du phénomène de polarisation rotatoire magnétique de la lumière; il est identique au phénomène de rotation bimagnétique observé par M. Majorana.

C'est surtout l'action d'un champ magnétique sur les liqueurs mixtes que M. Meslin s'est proposé d'étudier dans ses recherches. En opérant sur de nombreux liquides, ce physicien a constaté que l'intensité et le signe du phénomène dépendaient à la fois de la nature des particules cristallines et du liquide associés, c'est-à-dire que le constituant solide n'avait pas d'action propre d'une manière absolue, mais que son action était relative au milieu dans lequel il était disséminé. Il en résulte que le signe du dichroïsme est fonction de la valeur relative des constantes physiques (indice, constante magnétique, structure, etc.) des liquides et des solides groupés ensemble.

Comme, d'autre part, les substances *cristallisées* seules, colorées ou incolores, entrent dans la composition des liqueurs actives, on peut penser que le champ magnétique oriente toutes les particules de façon que les mêmes axes de symétrie soient parallèles ou normaux aux lignes de force, suivant la forme de ces particules et la valeur de leur constante magnétique, et par là, ces phénomènes se rattachent aux phénomènes magnéto-cristallins.

Pour dégager de ces apparences complexes la loi du phénomène, M. Meslin forme un Tableau dans lequel il met à la suite les uns des autres les divers corps solides et liquides, en remarquant qu'on peut les ranger dans un ordre tel que tout groupement d'un solide et d'un liquide donne une liqueur à dichroïsme négatif, si le solide est placé avant le liquide et à dichroïsme positif s'il est placé après lui. Ce Tableau construit, M. Meslin énonce la règle suivante : pour connaître le signe du dichroïsme d'une liqueur mixte, on doit, dans le Tableau précédent, mettre en regard de chacun des constituants son numéro d'ordre et son indice, puis faire le produit des différences

des numéros d'ordre par les différences d'indices : le signe algébrique de ce produit indique le signe du dichroïsme.

M. Meslin, au cours de ses nombreuses expériences, n'a pas constaté de biréfringence magnétique; cependant, il a observé un cas de biréfringence appréciable dans un champ électrique en employant une liqueur mixte constituée par l'hélianthine et le sulfure de carbone.

Négligeant ce cas isolé, M. Meslin a donné une théorie de ces phénomènes basée sur ce fait expérimental que les composantes principales de la lumière subissent une modification dans leur intensité, mais non dans leur vitesse de propagation. D'ailleurs, l'examen microscopique des particules cristallines entrant dans la composition des liqueurs actives démontre qu'elles se présentent sous la forme de lamelles, de tables planes.

Enfin, M. Meslin a constaté aussi, avec certaines liqueurs très actives, un dichroïsme en l'absence d'un champ magnétique ou électrique; il pense qu'on peut attribuer ce phénomène à l'action de la pesanteur qui interviendrait pour orienter les lamelles en suspension dans le liquide suivant leur forme, leur densité, la valeur relative de leur constante capillaire; ces lamelles peuvent tomber verticalement ou descendre de telle façon qu'aucune des droites de leur plan ne soit verticale : on pourra donc observer des phénomènes de signe différent qui obéiront à la règle des indices énoncée plus haut. M. Meslin a appelé *dichroïsme spontané* le dichroïsme dû à l'orientation des particules cristallines des liqueurs mixtes sous l'action de la pesanteur; il n'a pas observé de biréfringence spontanée.

Des travaux de M. Meslin il résulte que les liqueurs mixtes placées dans un champ magnétique, électrique, uniforme, ou dans le champ de la pesanteur, modifient inégalement les deux composantes de la lumière parallèle et perpendiculaire aux lignes de force, sans imprimer à

l'une d'elles un retard par rapport à l'autre; ces modifications sont dues aux phénomènes de réflexion ou de réfraction sur les lamelles cristallines orientées sous l'influence du champ.

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES LIQUEURS MIXTES PLACÉES DANS UN CHAMP ÉLECTRIQUE UNIFORME.

CHAPITRE Ier.

Dispositif expérimental et méthodes.

A l'époque où j'ai commencé l'étude des liqueurs mixtes dans un champ électrique (mai 1903), j'ignorais que les phénomènes découverts par M. Majorana et par M. Meslin étaient dus à une même cause, comme l'ont montré plus tard M. Schmauss et MM. Cotton et Mouton; mais je pensais qu'en apportant plus de soin à la préparation des liqueurs, plus de précision dans les mesures, je pourrais généraliser le cas unique de biréfringence électrique signalé par M. Meslin et effectuer des mesures quantitatives.

Dans ce but, j'ai préparé des liqueurs mixtes à particules aussi semblables que possible : la substance cristalline, préalablement pulvérisée dans un mortier, était débarrassée de ses fragments les plus gros par son passage à travers un premier tamis, puis réduite en poussière fine par son passage à travers un second tamis à mailles très étroites. Dans les mesures comparatives effectuées sur des liqueurs dérivant d'un même solide, chaque liqueur était constituée par l'association d'un *même poids* de poussière cristalline à un *même volume* de liquide. Si les pous-

sières sont très fines, leur chute est considérablement ralentie par les forces moléculaires, et la différence des densités des solides et liquides associés intervient d'une façon négligeable pendant la durée de l'observation et n'est pas un obstacle à la comparaison des résultats obtenus dans les différents cas.

Les liqueurs étudiées étaient contenues dans des cuves en verre de forme parallélépipédique et d'épaisseur variable; je n'ai employé que des cuves ne présentant pas de biréfringence appréciable.

I. — Dispositif expérimental.

a. Dispositif électrique. — J'ai d'abord employé une cuve en verre placée sur un support en ébonite ou en paraffine et percée sur les faces opposées de deux petites ouvertures par lesquelles passaient les fils qui mettaient en relation avec une source d'électricité, deux disques circulaires en cuivre de 1^{cm} de diamètre immergés dans la liqueur. Ces disques verticaux et parallèles à la direction du faisceau lumineux formaient un condensateur plan dont la liqueur mixte constituait la lame isolante; mais les courants de convection troublaient le phénomène, même quand on prenait la précaution d'isoler les électrodes avec du caoutchouc et de la paraffine, et le champ uniforme était un peu modifié par l'action perturbatrice des bords des disques. En outre, le nettoyage du vase présentait des difficultés.

J'ai obtenu de meilleurs résultats en disposant la cuve en verre, isolée sur une petite lame d'ébonite fixée à l'extrémité d'une colonne de diélectrine, entre les deux plateaux circulaires d'un condensateur plan; ces plateaux, de 20^{cm} de diamètre, étaient orientés parallèlement à la direction des rayons lumineux. L'un des plateaux communiquait avec le sol, l'autre était relié soit à l'un des

pôles d'une machine de Wimshurst, soit à l'armature interne d'une bouteille de Leyde dont l'armature externe était au sol.

Comme, dès le début de mes recherches, j'ai constaté que les champs électriques intenses produisaient une vive agitation des particules, nuisible à la netteté du phénomène, et qu'une assez faible différence de potentiel entre les plateaux était suffisante pour obtenir l'effet maximum, j'ai renoncé à l'emploi des machines électrostatiques puissantes pour me servir de la bobine d'induction, d'un maniement plus commode. Les phénomènes observés étaient indépendants du sens du champ, comme l'avaient démontré mes premières expériences, et n'étaient, par suite, pas affectés par les renversements alternatifs du courant primaire. Les bornes du secondaire de la bobine étaient en communication avec les deux plateaux du condensateur; on faisait varier à volonté la différence de potentiel des plateaux en les réunissant aux deux sphères d'un micromètre à étincelles, entre lesquelles jaillissait un flux continuel d'étincelles. Les sphères du micromètre ayant 1^{cm} de diamètre, leur différence de potentiel était connue par leur distance explosible repérée avec précision d'après les Tableaux de Baille ([1]).

b. Dispositif optique. — Pour observer avec netteté et précision les apparences du phénomène, il était nécessaire d'employer une source de lumière très intense. Je me suis servi de la lumière électrique et quelquefois du bec Auer pour des expériences qualitatives avec les liqueurs transparentes; mais avec les milieux colorés ou légèrement opaques, et pour effectuer des mesures quantitatives, j'ai toujours utilisé les rayons solaires, sur le trajet desquels je plaçais un écran en porcelaine dépolie pour modérer l'éclat de la lumière et surtout pour détruire

([1]) Baille, *Journal de Physique*, 1882, p. 169.

la polarisation apportée par le faisceau lumineux lui-même ou provenant de la réflexion sur le miroir de l'héliostat.

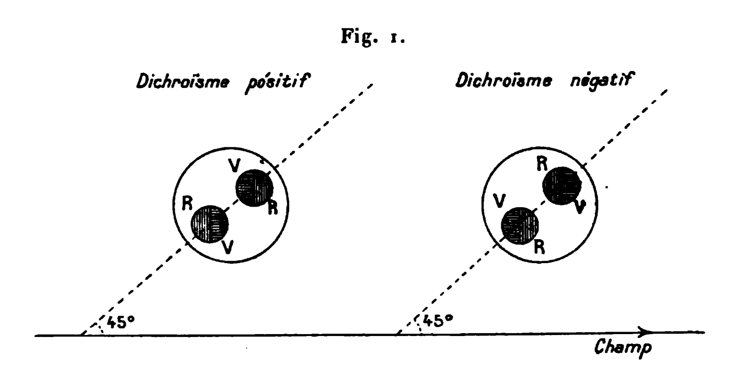
II. — Observation et mesure du dichroïsme électrique.

Pour constater le dichroïsme des liqueurs mixtes placées dans le champ électrique et déterminer son signe, j'ai fait usage du polariscope à biquartz de Soleil, employé par M. Meslin dans ses recherches sur le dichroïsme magnétique, à cause de sa grande sensibilité en lumière blanche. Cet appareil n'est autre qu'un polariscope à lunules d'Arago, dans lequel la plaque de cristal de roche est remplacée par une lame de quartz à deux rotations dont l'analyseur biréfringent donne deux images. Lorsque cet analyseur est à 45° de la direction du champ, les différences de couleurs dues à la polarisation partielle de la lumière incidente par l'absorption dichroïque apparaissent avec la plus grande netteté. Les deux images du biquartz sont telles que les demi-disques internes présentent la même coloration et les demi-disques externes présentent la teinte complémentaire. Avec ce polariscope, lorsqu'on observe le dichroïsme d'une plaque de quartz enfumé dont l'axe fait un angle de 45° avec l'analyseur, les demi-disques internes sont colorés en vert et les demi-disques externes sont colorés en rose; le quartz étant un cristal à dichroïsme positif, nous dirons, suivant la convention adoptée par M. Meslin, qu'une liqueur mixte est douée de dichroïsme positif si les deux demi-disques externes du polariscope sont roses (R), et qu'elle est douée d'un dichroïsme négatif si les demi-disques externes sont verts (V). J'ai représenté sur la figure 1 les apparences observées dans ces deux cas.

Cela posé, le dispositif employé dans l'observation du dichroïsme électrique est le suivant (*fig.* 2) : la lumière

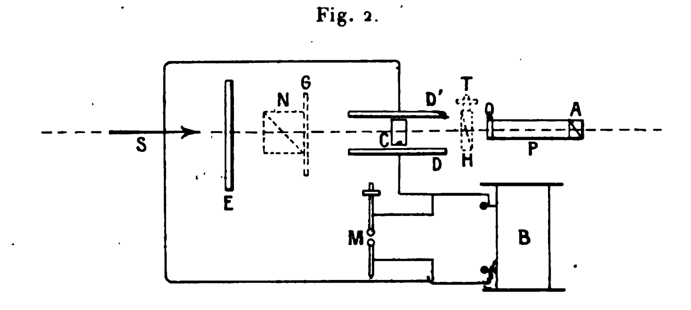
solaire S, dirigée horizontalement suivant l'axe du condensateur, est reçue sur l'écran E en porcelaine dépolie, puis elle traverse une cuve C qui contient la liqueur mixte; à

Fig. 1.



la sortie de la cuve, elle est examinée au polariscope P. Le champ électrique est uniforme et normal aux plateaux D et D'; il est produit par une bobine d'induction B en activité; la différence de potentiel aux bornes, et, par suite, entre les plateaux réunis à ces bornes par de gros fils de cuivre, est donnée par un micromètre à étincelles M.

Fig. 2.



Avant d'exciter le champ, on doit d'abord remarquer s'il y a production ou non de dichroïsme spontané et noter le signe de ce dichroïsme; puis, après agitation de la liqueur, on lance le courant et l'on observe le signe du

dichroïsme électrique. Il arrive quelquefois que les deux dichroïsmes sont affectés du même signe; ce cas, très rare dans le champ électrique, mais plus fréquent dans le champ magnétique, est caractérisé par une augmentation d'intensité des couleurs des lunules du polariscope; il ne peut, d'ailleurs, se présenter que si l'action directrice du champ est supérieure à celle de la pesanteur, et le dichroïsme électrique n'est pas troublé par le dichroïsme spontané.

Si la lumière qui traverse la liqueur est polarisée rectilignement, le plan de polarisation éprouve une rotation analogue à la rotation bimagnétique découverte par M. Majorana, et l'effet du champ électrique est maximum quand la lumière incidente est polarisée à 45° des lignes de face du champ. Les deux composantes principales sont alors égales à leur entrée dans la liqueur mixte; la lunule supérieure présente sur ses deux moitiés une seule teinte, la teinte sensible, et la lunule inférieure présente aussi une teinte uniforme complémentaire de la précédente; mais, en traversant la liqueur, les deux composantes subissent d'inégales modifications, et les deux moitiés de chaque lunule prennent une teinte différente. Soit un nicol N à monture G graduée, disposé avant la cuve C et tracé en pointillé sur la figure 2, qui polarise la lumière à 45°; on peut, en tournant une alidade mobile devant la graduation et fixée au nicol, annuler par une rotation convenable l'effet du dichroïsme; il suffit de tourner le polariseur jusqu'à ce que la moitié des deux images du polariscope reprennent leur coloration uniforme primitive. Cette apparence indique que les composantes, inégales à l'origine, mais modifiées par leur passage à travers la liqueur, sont devenues égales.

Désignons par α le nouvel angle du polariseur avec le champ; sous l'influence des forces électriques le plan de rotation a tourné d'un angle $\omega = \pm(\alpha - 45)$. Cet angle,

d'ailleurs très petit, peut servir de mesure au dichroïsme des diverses liqueurs.

On peut aussi remarquer que tangα est égal au rapport des coefficients d'absorption de la liqueur mixte suivant les directions principales.

Désignons par p et q les coefficients d'absorption suivant la direction normale et la direction du champ, coefficients que nous supposons indépendants de l'angle sous lequel la vibration pénètre dans la liqueur.

Soient N et H l'intensité des composantes verticale et horizontale de la vibration à l'entrée, N' et H' leur intensité à la sortie.

Puisque le dichroïsme a été annulé, on a $N' = H'$.

Et, par suite,

$$pN = qH;$$

or

$$\frac{N}{H} = \tang \alpha.$$

D'où

$$\frac{q}{p} = \tang \alpha.$$

p et q ayant des valeurs très voisines, tangα est sensiblement égal à 1 et α à 45°.

Cette méthode permet donc soit de mesurer la rotation du plan de polarisation, soit de déterminer le rapport des coefficients d'absorption, c'est-à-dire de déterminer quantitativement le dichroïsme électrique.

Remarque. — On doit modifier la méthode précédente quand on recherche le dichroïsme des liqueurs douées de biréfringence; car, par son passage dans la liqueur, la lumière polarisée rectilignement se transforme en lumière polarisée elliptiquement. Au moyen d'un compensateur de Bravais, on annule alors le retard des deux composantes principales de la lumière, et la vibration redevient rectiligne; si la liqueur est dichroïque, les lunules du polariscope à biquartz ne présentent plus une teinte

uniforme : on tourne l'analyseur biréfringent du polariscope jusqu'à ce que l'uniformité de teinte ait été retrouvée, puis on enlève la liqueur et le compensateur et l'on fait tourner le nicol polariseur d'un angle ω nécessaire pour ramener dans le polariscope la teinte uniforme des lunules.

Cet angle ω est proportionnel à la modification subie par les deux composantes principales et sert de mesure au dichroïsme de ces liqueurs biréfringentes.

III. — Observation et mesure de la biréfringence électrique.

La biréfringence électrique des liqueurs mixtes est, en général, très faible; le procédé le plus simple pour la mettre en évidence consiste à employer la lumière polarisée et à analyser le faisceau lumineux émergent, qui est polarisé elliptiquement si le milieu traversé par la lumière est doué de double réfraction; la précision de la mesure dépend de la sensibilité de l'analyseur. Ordinairement on observe à travers un nicol le faisceau émergent, et l'on constate que la lumière ne disparaît pas complètement quelle que soit la position du nicol, si la polarisation est elliptique. Mais cette méthode, suffisante au point de vue qualitatif, manque de précision quand on veut faire des mesures quantitatives.

Pour obtenir plus de sensibilité j'ai employé un polariscope de Bravais dont la double lame de mica était d'une épaisseur de 2λ en lumière monochromatique du sodium; les axes des deux lames étaient respectivement parallèles et perpendiculaires à la ligne de séparation placée horizontalement. Vue à travers un polariseur et un analyseur croisés, une telle lame présente la teinte sensible, d'intensité maxima lorsque la lumière incidente est polarisée à 45°; la teinte sensible observée est celle qui termine le deuxième ordre des anneaux de Newton, elle est préfé-

rable à la teinte sensible obtenue avec une lame de mica d'une épaisseur de λ jaune qui termine le premier ordre des anneaux, lorsque la liqueur étudiée est un peu opaque.

La lumière incidente était polarisée à 45° par un gros nicol à monture graduée; après avoir traversé la liqueur, elle était reçue sur le polariscope dont les deux moitiés de la double lame de mica prenaient une teinte différente si la lumière émergente était polarisée elliptiquement. Cet appareil permet de mettre en évidence des retards de $\frac{1}{300}$ de λ jaune; il est en effet sensible à un déplacement de quatre divisions du tambour du compensateur décrit plus loin, c'est-à-dire qu'il décèle des retards de

$$\frac{4}{100}\frac{\lambda}{13} = \frac{\lambda}{325}.$$

Le polariscope de Bravais ne fournit que des indications qualitatives sur l'état de polarisation de la lumière; c'est au moyen du compensateur à teintes plates, imaginé aussi par Bravais, que j'ai mesuré le retard des deux composantes principales. J'ai d'abord gradué le compensateur; pour cela, j'ai commencé par déterminer le zéro en vérifiant qu'en ce point, l'appareil étant placé entre un polariseur et un analyseur croisés, la lumière n'était jamais rétablie quel que soit l'azimut. Puis j'ai employé la lumière du sodium avec le dispositif précédent et j'ai noté les numéros correspondant à une nouvelle extinction, lorsque je faisais tourner le tambour du compensateur; le déplacement correspondait alors à une différence de marche de λ jaune. J'ai continué la manœuvre en lisant chaque fois le numéro d'extinction et j'ai obtenu ainsi une moyenne de 13 divisions du compensateur pour un retard de λ_{Na}; afin de me rendre compte de l'exactitude de la graduation du compensateur, j'ai recommencé la détermination de λ en employant la lumière blanche polarisée à 45° et le polariscope de Bravais; au zéro, on

observe la teinte sensible; dès qu'on tourne le bouton du tambour, on introduit entre les deux composantes principales de la lumière une différence de marche, les deux plages du polariscope ne présentent plus la même coloration, et l'on ne retrouve la teinte sensible que lorsque le retard des deux vibrations principales est devenu égal à λ; on continue à déplacer la lame mobile du compensateur en notant les divisions correspondant à 2λ, 3λ, etc. On remarque d'ailleurs que, lorsque le retard est $\frac{\lambda}{2}$, les deux demi-lames présentent une teinte uniforme vert jaune, complémentaire de la teinte sensible. Ce procédé m'a permis de contrôler l'exactitude du premier repère.

D'ailleurs j'ai fait encore de nombreuses vérifications soit en utilisant les micas $\frac{\lambda}{4}$ et $\frac{\lambda}{2}$ mis à ma disposition, soit en me servant de l'appareil de Norremberg et de l'échelle de teintes de Brücke; j'ai trouvé que 13 divisions du compensateur introduisaient un retard de λ_{Na}.

Comme une division du compensateur correspond à un tour complet du tambour, et comme le tambour est divisé en 100 parties égales, il serait possible d'apprécier un retard de $\frac{\lambda}{1300}$; mais expérimentalement une telle approximation est illusoire, car le polariscope ne peut évaluer un retard inférieur à $\frac{\lambda}{300}$.

Le compensateur de Babinet n'a pu être utilisé dans mes recherches, parce que les déplacements des franges sont difficiles à observer à travers des milieux légèrement opaques.

Le dispositif employé pour la mesure de la biréfringence est analogue au dispositif employé pour la mesure du dichroïsme électrique (*fig.* 2). Il suffit de remplacer le polariscope à biquartz P par le polariscope à teinte sensible P′ et d'interposer normalement au faisceau lumineux le compensateur de Bravais TH dessiné en pointillé sur le

schéma précédent. Ce compensateur est orienté de façon que son axe soit parallèle au champ.

Mesure des retards. — La vibration incidente, polarisée à 45° des lignes de force du champ électrique uniforme, peut être décomposée en deux vibrations, l'une perpendiculaire et l'autre parallèle au champ; ces composantes subissent par leur passage à travers la liqueur mixte des retards inégaux dont on se propose de calculer la différence. Pour cela on met d'abord le compensateur au zéro, puis on produit le champ; les demi-lames du polariscope prennent des colorations différentes (rouge et bleue); on note la position relative de ces colorations (rouge au-dessus ou rouge au-dessous), et l'on déplace la lame mobile du compensateur jusqu'à ce qu'on ait ramené l'uniformité des teintes; soit n le nombre de divisions dont s'est déplacé le tambour; le retard δ est donné par la relation

$$\delta = \frac{n\lambda}{1300}.$$

Marche d'une expérience. — On constate d'abord, comme il a été dit, que les parois de la cuve en verre ne manifestent pas de biréfringence; puis, le liquide constituant seul étant versé dans la cuve, on produit le champ électrique et l'on vérifie que la lumière n'est pas modifiée par le phénomène de Kerr et qu'elle ne présente pas de biréfringence à sa sortie.

Après ces constatations on ajoute au liquide les particules cristallines, on agite la liqueur, et, en opérant dans le champ électrique primitif, on observe soit le dichroïsme, soit la biréfringence.

Le phénomène électro-optique ne se produit pas instantanément; un certain temps, quelques secondes avec les champs peu intenses, est nécessaire pour qu'il apparaisse, progresse et atteigne son maximum d'intensité; si l'on admet que l'action du champ électrique est purement

directrice, on peut attribuer la cause de ce retard au temps employé par les particules en suspension pour pivoter autour de leur centre de gravité et s'orienter selon les lignes de force du champ. L'expérience prouve, et ce résultat était facile à prévoir, que l'intensité maxima du phénomène est d'autant plus vite atteinte que le champ électrique est plus intense. Après la suppression du champ, la disparition n'est pas immédiate et suit en sens inverse les phases de l'apparition. Par ce caractère, ces phénomènes se différencient nettement du phénomène de Kerr, qui est instantané, ainsi que l'ont montré les expériences de M. Blondlot et de MM. Abraham et Lemoine; il paraît aussi différer du phénomène également instantané de M. Majorana, mais cette différence n'est qu'apparente, car il est probable que, dans ce dernier cas, la vitesse d'orientation des particules ultramicroscopiques est extrême et ne peut être facilement appréciée.

A chaque expérience, avant de produire le champ électrique, on observe s'il existe un dichroïsme spontané dû à l'action de la pesanteur, et l'on note le sens du phénomène. Il est rare qu'on constate une biréfringence spontanée toujours très faible.

Les diverses liqueurs mixtes, dans le cas des mesures quantitatives, ont été formées par l'association d'un même poids de solide à des volumes égaux des différents constituants liquides; le phénomène dépend, en effet, du nombre de particules cristallines, qui est proportionnel à leur poids total, et du milieu qui intervient seulement par l'espace qu'il occupe. Ce procédé de préparation m'a permis d'opérer autant que possible dans des conditions analogues avec les différentes liqueurs. A moins d'impossibilité due aux colorations ou à la nature du liquide précédent, j'ai employé la même cuve en prenant la précaution d'utiliser la même face et la même région.

Enfin, les indices de réfraction des liquides ont été

déterminés au moyen du réfractomètre à réflexion totale d'Abbe, et les indices des particules cristallines ont été déterminées par la méthode de Beck, qui consiste à viser au microscope ces particules immergées dans des liquides d'indice connu, et à observer le sens du déplacement de la ligne d'illumination qui borde les fragments solides, lorsqu'on fait varier légèrement la mise au point. En employant des liquides d'indice progressivement croissant, on forme une échelle d'indices permettant d'obtenir des limites supérieures et inférieures des indices du cristal observé.

CHAPITRE II.

Recherches expérimentales sur le dichroïsme électrique.

Dès le début de ces recherches, j'ai remarqué que les liquides doués de biréfringence dans un champ électrique présentaient aussi un dichroïsme électrique très net et le plus souvent un dichroïsme spontané appréciable.

Il était donc naturel d'étudier d'abord, au point de vue dichroïque, les nombreuses associations de substances solides et liquides reconnues par M. Meslin comme actives dans un champ magnétique. En observant ces liquides dans un champ électrique uniforme, j'ai reconnu que les liquides mauvais conducteurs étaient seuls susceptibles de former des groupements actifs : avec des liquides à faible constante diélectrique, de 2 à 5 environ, le phénomène est net et les mesures précises ; au delà de 5 et jusqu'à 7, l'observation est plus difficile; de 7 à 9, le phénomène devient confus et, rare, et, pour toute valeur supérieure de la constante diélectrique du liquide, le phénomène n'apparaît plus (¹).

(¹) Cependant, la nitrobenzine, dont la constante diélectrique est voisine de 36, inactive au point de vue dichroïque, entre dans la composition de quelques liqueurs douées de biréfringence électrique, comme on le verra plus loin.

Il en résulte qu'un grand nombre de liqueurs actives dans le champ magnétique sont inactives dans le champ électrique, par suite de la trop grande conductibilité du constituant liquide. Ainsi, l'alcool amylique, qui est un des constituants les plus actifs dans le champ magnétique, est absolument inactif dans le champ électrique, à cause de la grandeur considérable de sa constante diélectrique, égale à 15. Les autres alcools, dont les constantes diélectriques sont supérieures à 15, ne pourront être employés dans le champ électrique; il en est de même pour les aldéhydes et les acétones, les acides, les bases et l'eau.

Les liquides actifs sont des composés organiques; la plupart ne renferment pas d'oxygène et appartiennent à la famille des carbures d'hydrogène gras ou aromatiques. Ils sont énumérés dans le Tableau ci-dessous avec leur constante diélectrique moyenne :

Liquides actifs.	Constante diélectrique.
Sulfure de carbone	Voisine de 2, mais légèrement variable avec l'origine des produits; toujours inférieure à 3.
Cinnamène	
Pseudo-cumène	
Benzine	
Toluène	
Xylène	
Térébène	
Tétrachlorure de carbone	
Pétrole oriflamme	
Éther de pétrole à 65°	
Huile de vaseline	
Huile d'olive	3,1
Éther sulfurique	4,8
Acétate d'amyle	5,2
Aniline	7,2
Formiate d'éthyle	9

Les solides actifs présentent, sans exception, une structure *cristalline*. Les poudres amorphes, comme le lycopode, le tannin, l'amidon et les substances qui cristallisent

dans le système *cubique,* comme le sel marin, le chlorate de sodium, le chlorure d'ammonium, le nitrate de strontium, associés aux divers liquides actifs, n'ont jamais présenté de dichroïsme électrique. Il semble donc que la production du phénomène soit liée à une dissymétrie de la particule solide. Sous l'action des forces électriques, les axes de symétrie des particules cristallines s'orientent dans une même direction, et la lumière qui traverse ce milieu mixte, présentant dans son ensemble une structure analogue à celle d'un cristal, subit des modifications que décèle le polariscope.

Il ne paraît pas d'ailleurs exister de relation directe entre les caractères *chimiques* des substances associées et le signe du dichroïsme électrique. Ainsi, on trouve des résultats différents quand on forme des liqueurs mixtes avec un même liquide (sulfure de carbone) et des sels dérivés d'un même acide (benzoate de chaux, benzoate d'ammoniaque), ou des sels renfermant le même métal (carbonate de potasse, citrate de potasse); les liquides isomères (benzène, cinnamène), groupés avec un même solide (citrate de potasse), présentent également des dichroïsmes de signe contraire.

Le phénomène semble essentiellement dépendre de la forme et des dimensions des particules cristallines, de leur indice par rapport au milieu où elles sont disséminées et, d'une façon générale, de leur constitution *physique.*

J'ai observé l'action du champ électrique sur un très grand nombre de liqueurs mixtes, renfermant, comme constituants solides, d'abord les poudres cristallines actives dans le champ magnétique, puis d'autres encore dont la forme, la densité et l'indice me paraissaient susceptibles de produire le phénomène cherché. Le nombre des solides actifs est peu considérable; quelques-uns présentent le dichroïsme à un degré très faible et ne peuvent donner naissance qu'à deux ou trois liqueurs actives; j'ai rejeté

ces groupements impropres à fixer le sens du phénomène et je n'ai étudié que les solides formant plusieurs associations actives, à dichroïsme nettement observable.

Si le dichroïsme provient, comme nous le pensons, d'un phénomène optique dû à une orientation des particules cristallines, il y aura intérêt à observer en même temps la nature du dichroïsme magnétique et du dichroïsme spontané, et, grâce au rapprochement de ces trois séries d'observations sur les liqueurs actives dérivant d'un même solide, il sera plus aisé de mettre en évidence les lois générales du dichroïsme.

Les solides actifs sont d'origine minérale et organique, incolores ou colorés, susceptibles ou non de communiquer leur teinte au milieu dans lequel ils se trouvent disséminés.

Les principales substances colorantes actives, toutes d'origine organique, sont les suivantes :

l'hélianthine,
la chrysophénine,
l'acide picrique,

dont les constantes physiques sont mal déterminées.

Les principales substances minérales actives comprennent :

l'acide borique,
le bicarbonate de soude,
le gypse,
le mica.

Les constantes physiques de ces corps incolores sont mieux connues ; en particulier, les indices et les constantes diélectriques du gypse et du mica ont été déterminés avec précision. J'ai fait de nombreuses expériences avec le quartz et surtout le spath, dont les indices présentent des différences notables ; malheureusement, ces corps sont lourds et leurs poussières disséminées dans les divers

liquides actifs n'ont donné que quelques résultats, insuffisants pour être utilisés dans ces recherches.

Le gypse et surtout le mica m'ont fourni des observations importantes; grâce à sa structure feuilletée, on peut pulvériser le mica en fragments très ténus, de forme lamellaire, susceptibles de s'orienter sous l'action d'un champ uniforme peu intense. C'est pourquoi je me suis servi des liqueurs dérivées de ce corps pour étudier le dichroïsme et la biréfringence spontanés.

Enfin, parmi les composés organiques non colorants, figurent des carbures, des acides à fonctions mixtes, des phénols et des sels appartenant pour la plupart à la série aromatique. Ces substances sont les suivantes :

la naphtaline,
l'acide gallique,
l'acide pyrogallique,
le benzoate de chaux,
le benzoate d'ammoniaque,
le citrate de potasse.

Au lieu d'étudier successivement chacune de ces catégories qui correspondent à des propriétés physiques ou chimiques des corps, il est préférable de diviser, selon leur degré d'activité, les solides en deux classes; dans la première seront placées les substances qui forment des liqueurs mixtes actives avec tous les liquides énumérés plus haut; la deuxième classe contiendra les substances actives avec *quelques-uns* seulement de ces liquides : les indications fournies par ces dernières pourront être utilisées pour vérifier les lois établies à l'aide des premières.

Les résultats de l'étude qualitative du dichroïsme électrique (DE) sont inscrits dans deux Tableaux correspondant à ces deux classes de substances actives.

La première colonne de chacun de ces Tableaux contient les divers liquides rangés d'après la grandeur de leur indice; dans les colonnes suivantes sont inscrits les corps

cristallisés ainsi que leurs indices principaux ou les limites supérieures et inférieures de leurs indices, limites déterminées par la méthode de Beck, puis les signes du dichroïsme obtenu en associant chaque solide aux liquides de la première colonne.

I. — Recherches qualitatives.

1° Dichroïsme électrique. — Examinons successivement les résultats inscrits dans les colonnes du Tableau I :

L'acide borique associé à des liquides d'indice élevé présente un dichroïsme électrique négatif, qui devient positif avec les liquides de faible indice, à partir de l'acétate d'amyle; le changement de signe se produit lorsque l'acide borique est associé à un liquide dont l'indice est compris entre 1,440 et 1,401. Or, les indices de l'acide borique sont inférieurs à 1,463 et supérieurs à 1,401; il est naturel de penser que le phénomène s'annule pour des valeurs identiques des indices des deux constituants formant la liqueur mixte, et que le signe du dichroïsme est lié au signe de la différence des indices des substances associées.

Le citrate de potasse présente une variation analogue pour le dichroïsme électrique; le phénomène s'annule lorsque le liquide possède un indice compris entre les nombres 1,545 et 1,504. Les valeurs limites des indices du citrate de potasse sont d'ailleurs 1,552 (indice de la nitrobenzine) et 1,504.

Comme pour l'acide borique, le changement de signe paraît avoir lieu quand les deux constituants ont des indices égaux.

Le benzoate de chaux, dont les indices sont compris entre les nombres 1,552 et 1,504, est affecté d'un dichroïsme électrique qui change de signe lorsque ce solide est associé à un liquide d'indice voisin de 1,545.

TABLEAU I.

LIQUIDES.	INDICES.	$1,463 > n > 1,401$. Acide borique. DS.	DE.	$1,552 > n > 1,504$. Citrate de potasse. DS.	DE.	$1,552 > n > 1,504$. Benzoate de chaux. DS.	DE.	$1,633 > n > 1,552$. Benzoate d'ammoniaque. DS.	DE.	$1,633 > n > 1,552$. Acide gallique. DS.	DE.	$1,633 > n > 1,552$. Acide pyrogallique. DS.	DE
Sulfure de carbone	1,633	o	—	o	—	+	—	—	+	o	+	o	+
Aniline	1,588	+	—	+	—	+	—	+	—	o	o	o	o
Cinnamène	1,545	+	—	+	—	o	o	+	—	+	—	+	—
Benzène (1)	1,504	+	—	—	+	—	+	+	—	+	—	+	—
Pseudo-cumène	1,490	+	—	—	+	—	+	+	—	+	—	+	—
Térébène	1,472	+	—	—	+	—	+	+	—	+	—	+	—
Tétrachlorure de carbone	1,463	+	—	—	+	o	+	+	—	+	—	+	—
Chloroforme	1,446	+	—	—	+	o	+	+	—	+	—	o	—
Pétrole lampant	1,440	+	—	—	+	—	+	+	—	+	—	+	—
Acétate d'amyle	1,401	o	+	"	+	"	+	o	—	+	—	"	"
Amylène	1,382	—	+	"	+	"	+	"	—	+	—	"	"
Éther de pétrole	1,377	—	+	"	"	"	o	"	"	+	—	"	"
Éther sulfurique	1,356	—	+	"	"	"	+	"	"	"	"	"	"

(1) Les solides actifs dans le benzène ont manifesté la même propriété dans le toluène et le xylène, et les divers dichroïsmes obtenus avec ces trois liquides ont toujours présenté le même signe.

Le benzoate d'ammoniaque présente un dichroïsme électrique positif avec le sulfure de carbone, puis négatif avec les autres liquides ; le dichroïsme change de signe si l'on associe le benzoate d'ammoniaque, dont les indices sont inférieurs à 1,633 et supérieurs à 1,552, à un liquide d'indice convenable compris entre 1,633 et 1,588.

L'acide gallique et *l'acide pyrogallique,* dont les indices sont compris entre les nombres 1,633 et 1,552, possèdent un dichroïsme électrique qui s'annule pour un milieu d'indice voisin de 1,588.

Les liqueurs mixtes provenant de l'association des liquides et des solides inscrits dans le Tableau II jouissent de propriétés analogues : l'hélianthine, dont l'indice est supérieur à 1,633, c'est-à-dire à l'indice de tous les liquides, donne naissance à des liqueurs dont le dichroïsme électrique ne peut s'annuler et reste invariable ; il en est de même pour les liqueurs mixtes dérivées de la chrysophénine.

Les changements de signe du dichroïsme électrique de *l'acide picrique* et de la naphtaline semblent se produire encore pour des associations de constituants de même indice ; la vérification est plus précise avec le bicarbonate de soude (entre 1,446 et 1,463). Enfin, cette propriété se retrouve dans l'étude du *gypse,* dont les indices sont connus avec exactitude.

De l'examen des résultats expérimentaux inscrits dans les Tableaux I et II il résulte donc que le dichroïsme électrique est affecté de signes variables avec les éléments groupés ensemble, mais aussi que les changements de signe de ce dichroïsme se produisent toujours dans les mêmes circonstances, savoir ; lorsque l'indice du milieu ambiant devient égal à un indice convenable du solide constituant, compris entre les indices extrêmes de ce solide.

Avec des liquides d'indices supérieurs ou inférieurs à

TABLEAU II.

LIQUIDES.	INDICES.	$n > 1{,}633$. Hélianthine.		$n > 1{,}633$. Chrysophénine.		$1{,}545 > n > 1{,}504$. Acide picrique.		$n = 1{,}582$. Naphtaline.		$1{,}472 > n > 1{,}446$. Bicarbonate de soude.		$n' = 1{,}520$, $n'' = 1{,}530$. Gypse.	
		DS.	DE.	DS.	DE.	DS.	DE.	DS.	DE.	DS.	DE.	DS.	DE.
Sulfure de carbone........	1,633	+	−	o	+	−	+	+	−	−	+	″	−
Aniline..................	1,588	″	″	″	″	″	″	″	″	−	+	+	″
Cinnamène................	1,545	+	−	″	+	″	″	″	″	−	+	″	″
Benzène..................	1,504	″	−	″	+	+	−	″	″	″	″	″	+
Pseudo-cumène...........	1,490	″	−	″	″	″	″	″	″	″	+	″	+
Térébène.................	1,472	″	−	″	+	+	−	−	+	″	″	−	+
Tétrachlorure de carbone...	1,463	+	−	″	+	″	−	″	+	o	+	−	+
Chloroforme..............	1,446	+	−	″	+	+	−	″	″	o	−	−	+
Pétrole lampant...........	1,440	″	″	″	″	″	″	−	+	+	−	″	+
Amylène...	1,382	″	″	″	″	″	″	″	″	+	−	″	″
Éther de pétrole..........	1,377	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″

cet indice spécial, le dichroïsme électrique garde un signe constant. Le signe du dichroïsme électrique est donc lié à celui de la différence des indices des substances associées.

Comme le dichroïsme électrique est dû à une inégale modification des composantes principales de la lumière, on peut supposer que le sens de cette modification dépend aussi des valeurs relatives des indices du solide anisotrope suivant la direction du champ et suivant la direction perpendiculaire.

Par suite, deux liqueurs mixtes formées par l'association de deux solides S et S' d'indices n'_S et $n'_{S'}$ et d'un même liquide L d'indice n_L pourront présenter des dichroïsmes de sens contraires, quoique les différences $n'_S - n_L$ et $n''_{S'} - n_L$ soient de même signe, si les différences des indices de chacun de ces deux solides suivant la direction du champ et la direction perpendiculaire ne sont pas de même signe.

Ainsi les indices du benzoate de chaux et du benzoate d'ammoniaque sont inférieurs à l'indice du sulfure de carbone; cependant les dichroïsmes que forment ces deux solides avec ce liquide sont de signes contraires (Tableau I).

Remarque. — Par analogie avec les phénomènes magnéto-optiques étudiés par M. Meslin, j'ai été amené à rechercher si le signe du dichroïsme électrique était affecté par la valeur relative des constantes diélectriques des milieux associés : j'ai fait un grand nombre d'expériences en employant d'abord des constituants liquides à faible constante diélectrique, comme le sulfure de carbone, le térébène, puis des constituants liquides à constante diélectrique progressivement élevée comme l'aniline ($K = 7,5$), le formiate d'éthyle ($K = 9$), l'alcool amylique ($K = 15$), la nitrobenzine ($K = 36$), sans réussir à mettre en évidence l'influence de ces constantes. A mesure que la valeur de la constante diélectrique s'élève, on constate que le rôle de la conductibilité électrolytique prend de l'importance et les indications du polariscope deviennent moins nettes :

aussi les conclusions déduites de ces expériences sont-elles moins certaines que celles qui se déduisent des observations précédentes. Elles sont d'ailleurs conformes aux résultats théoriques, comme nous l'établirons dans la troisième Partie, où nous démontrerons que l'action d'un champ électrique uniforme est uniquement directrice et que les phénomènes d'induction électrostatique sont indépendants de la nature du milieu ambiant.

En désignant par n l'indice des liquides, par n' l'indice moyen du solide anisotrope associé, par n'_h et n'_v les indices de ce solide suivant la direction du champ et la direction perpendiculaire, il résulte des considérations précédentes que le signe du dichroïsme électrique est donné par le signe du produit

$$(n'-n)(n'_h-n'_v),$$

dans lequel le facteur $n'_h - n'_v$, qui ne peut s'annuler si le solide est anisotrope, conserve un signe constant pour les liqueurs dérivées d'un même solide.

D'où la règle suivante : le signe du dichroïsme électrique d'une liqueur mixte active s'obtient en multipliant la différence des deux indices du solide suivant la direction du champ et la direction perpendiculaire par la différence des indices des deux constituants.

Soit, par exemple, la liqueur mixte acide borique et sulfure de carbone; l'expérience prouve que $n'_h - n'_v$ est positif : comme $n'-n$ est négatif, le dichroïsme électrique sera négatif; le dichroïsme sera au contraire positif avec l'amylène, puisque $n'-n$ est alors positif.

2° Comparaison du dichroïsme électrique et du dichroïsme spontané. — Le signe du dichroïsme spontané (DS) a été inscrit dans les Tableaux I et II à côté du dichroïsme électrique (DE) correspondant, toutes les fois qu'il a été possible de faire cette double détermination.

Si l'on compare les deux dichroïsmes électrique et

spontané des liqueurs mixtes dérivées d'un même solide, on remarque qu'ils présentent dans tous les cas des signes *contraires*. Ainsi, les liqueurs dérivées de l'acide borique ont un dichroïsme spontané positif lorsque l'indice du constituant liquide est élevé et un dichroïsme spontané négatif lorsque cet indice est faible; or c'est l'inverse qu'on a observé pour le dichroïsme électrique. Cette opposition de signes peut être constatée dans les différentes colonnes des Tableaux I et II.

On voit aussi que le changement de signe des deux dichroïsmes se produit en même temps. Ainsi, le dichroïsme spontané des liqueurs dérivées du citrate de potasse passe du positif au négatif lorsque le milieu ambiant possède un indice compris entre 1,545 et 1,504, tandis que pour une valeur d'indice comprise entre les mêmes limites le dichroïsme électrique passe du négatif au positif. Les autres liqueurs mixtes présentent la même propriété, comme on peut le constater en parcourant les Tableaux I et II.

De cette comparaison il résulte que les signes des dichroïsmes électrique et spontané demeurent constants jusqu'à ce que les deux indices des constituants aient pris des valeurs égales; alors il se produit un changement de signe simultané dans les deux dichroïsmes, dont le signe reste désormais invariable.

Il semble donc que la force directrice, champ électrique ou pesanteur, n'intervienne que pour orienter les particules cristallines, et que le phénomène observé soit uniquement dû à l'action de la lumière incidente sur les deux milieux en contact. Or, le champ électrique (horizontal dans ces expériences) et le champ de la pesanteur, rectangulaires entre eux, impriment aux particules des orientations différentes, mises en évidence par les signes contraires des dichroïsmes; mais, par raison de symétrie, ces orientations ne peuvent être que la direction du champ

et la direction perpendiculaire : nous verrons plus loin que les particules de forme allongée ou lamellaire, et c'est la forme des particules actives, placées dans un champ électrique uniforme, se dirigent suivant les lignes de force de ce champ ; nous devons conclure que, sous l'action de la pesanteur, les particules cristallines se placent parallèlement à la direction verticale.

Comme le signe du dichroïsme électrique, le signe du dichroïsme spontané dépend de la valeur algébrique de la différence des indices des deux constituants associés ; par un raisonnement semblable à celui qui a été fait dans le cas du dichroïsme électrique, on établirait que ce signe dépend aussi de la différence des indices du solide anisotrope suivant l'horizontale et la verticale.

Le signe du dichroïsme spontané sera encore donné par le signe du produit

$$(n' - n)(n'_h - n'_v).$$

D'après les résultats expérimentaux, la différence $n'_h - n'_v$ paraît avoir un signe invariable pour des liqueurs dérivées d'un même solide, et le signe du dichroïsme spontané ne variera qu'avec la différence $n' - n$.

Reprenons l'association acide borique et sulfure de carbone : $n' - n$ est négatif, $n'_h - n'_v$ est aussi négatif, car la particule est devenue verticale par la substitution du champ de la pesanteur au champ électrique, le produit est donc positif ; il serait négatif, si l'on considérait la liqueur mixte formée par l'acide borique et l'amylène.

3° Comparaison du dichroïsme électrique et du dichroïsme magnétique. — Les expériences de M. Meslin ont démontré que le signe du dichroïsme magnétique dépendait de la différence des constantes magnétiques et de la différence des indices des deux constituants de la liqueur mixte ; or nous avons vu que le signe du dichroïsme électrique, dans les conditions où il a été observé, n'était pas

affecté par la différence des constantes diélectriques des constituants.

Pour comparer l'action du champ magnétique et du champ électrique, nous choisirons des liqueurs actives dont la différence des constantes magnétiques conserve un même signe, lorsqu'on fait varier le liquide constituant.

En se reportant au Tableau de classement des liquides et des cristaux, au point de vue de leur susceptibilité magnétique, publié par M. Meslin (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 1438), on voit que la chrysophénine possède un pouvoir magnétique inférieur à celui de tous les liquides employés dans mes expériences, tandis que l'hélianthine, le bicarbonate de soude et l'acide borique sont doués d'un coefficient de susceptibilité magnétique supérieur à celui des liquides considérés. Comme la chrysophénine et l'hélianthine ont des indices supérieurs à ceux des milieux ambiants, il en résulte que le dichroïsme magnétique des liqueurs dérivées de la chrysophénine sera constamment négatif, tandis que le dichroïsme magnétique de l'hélianthine sera constamment positif, sans que le phénomène puisse s'annuler.

De même le bicarbonate de soude et l'acide borique donneront un dichroïsme magnétique négatif avec les liquides d'indice supérieur à leur indice, et un dichroïsme positif avec les liquides d'indice inférieur. On constate encore, comme pour le dichroïsme électrique, que le changement de signe se produit lorsque les indices des constituants associés sont égaux.

Les résultats expérimentaux invoqués dans cette comparaison ont été inscrits dans le Tableau III, où le dichroïsme magnétique est désigné par (DM). On voit qu'en employant de telles liqueurs, la règle du changement de signe du dichroïsme s'applique dans le champ magnétique comme dans le champ électrique.

En observant le dichroïsme magnétique des principales

TABLEAU III.

LIQUIDES.	INDICES.	$n > 1,633$. Chrysophénine.			$n > 1,633$. Hélianthine.			$1,472 > n > 1,446$. Bicarbonate de soude.			$1,463 > n > 1,401$. Acide borique.			$1,633 > n > 1,552$. Benzoate d'ammoniaque.		
		DS.	DE.	DM.	DS.	DE.	DM.	DS.	DE.	DM.	DS.	DE.	DM.	DS.	DE.	DM.
Sulfure de carbone	1,633	o	+	−	+	−	+	−	+	−	o	−	−	−	+	−
Aniline	1,588	″	″	″	″	″	″	−	+	−	+	−	−	+	−	+
Cinnamène	1,545	″	+	−	+	−	+	−	+	−	+	−	−	+	−	+
Benzène	1,504	″	+	−	″	−	+	″	″	″	+	−	−	+	−	+
Pseudo-cumène	1,490	″	″	″	″	−	+	″	+	−	+	−	−	+	−	+
Térébène	1,472	″	+	−	″	−	+	″	″	″	+	−	−	+	−	+
Tétrachlorure de carbone	1,463	″	+	−	″	−	+	″	+	−	+	−	−	+	−	+
Chloroforme	1,446	″	+	−	″	−	+	″	−	+	+	−	−	+	−	+
Pétrole lampant	1,440	″	″	″	″	″	″	+	−	+	+	−	−	+	−	+
Acétate d'amyle	1,401	″	″	″	″	″	″	″	″	″	o	+	+	″	″	″
Amylène	1,382	″	″	″	″	″	″	+	−	+	−	+	+	″	″	″
Éther de pétrole	1,377	″	″	″	″	″	″	″	″	″	−	+	+	″	″	″
Éther sulfurique	1,356	″	″	″	″	″	″	″	″	″	−	+	+	″	″	″

liqueurs actives dans le champ électrique, on constate que le citrate de potasse et le benzoate de chaux présentent des dichroïsmes électrique et magnétique de même signe et que le benzoate d'ammoniaque, l'acide gallique et l'acide pyrogallique présentent des dichroïsmes de signes contraires : la règle du changement de signe est vérifiée pour ces liqueurs. Le dichroïsme magnétique des liqueurs dérivées du benzoate d'ammoniaque est inscrit dans le Tableau III.

En général, comme l'ont prouvé les expériences de M. Meslin, le signe du dichroïsme magnétique dépend aussi du signe de la différence $\mu' - \mu$ des coefficients de susceptibilité magnétique du liquide et du solide associés; or la variation $\mu' - \mu$ est corrélative d'une orientation perpendiculaire des particules cristallines ; il en résulte que la différence $n'_h - n'_v$ des indices du solide, suivant le champ magnétique et la normale au champ, est liée aux variations de $\mu' - \mu$, et que le signe du dichroïsme magnétique est encore donné par le signe algébrique du produit

$$(n' - n)(n'_h - n'_v).$$

Conséquences. — De cette étude comparative nous pouvons déduire les conséquences suivantes :

1° Les trois dichroïsmes électrique, spontané, magnétique, sont des manifestations d'un même phénomène dont le signe est donné par le signe algébrique du produit

$$(n' - n)(n'_h - n'_v).$$

2° Les trois dichroïsmes présentent ce caractère commun de s'annuler lorsque les indices des deux constituants de la liquèur mixte sont égaux; mais, si la différence $n'_h - n'_v$ conserve un signe invariable dans les dichroïsmes électrique et spontané, il n'en est pas de même dans le dichroïsme magnétique, où son changement

de signe provient d'un changement de signe de la différence des coefficients de susceptibilité magnétique des deux constituants de la liqueur mixte.

3° La comparaison des signes du dichroïsme spontané ou électrique permet de distinguer le cas où le phénomène varie par suite d'une égalité d'indices des deux milieux, du cas où cette variation est due à un changement dans les valeurs respectives des susceptibilités magnétiques des substances associées.

II. — Recherches quantitatives.

Après avoir mis en évidence l'existence et le signe du dichroïsme électrique, on peut se proposer de résoudre expérimentalement un certain nombre de problèmes, en utilisant, comme élément de mesure, la rotation du plan de polarisation.

Étudions successivement l'influence de l'association des constituants, de l'épaisseur traversée, de la concentration et de l'intensité du champ sur le degré de dichroïsme des liqueurs actives. Cette influence se manifeste par une rotation du plan de polarisation de la lumière incidente.

a. Influence de la nature de la liqueur. — Quand on emploie des liqueurs dichroïques non biréfringentes, on constate que la rotation du plan de polarisation ne dépasse pas 2° pour une épaisseur de 1^{cm} de liqueur concentrée. Le bicarbonate de soude est le constituant solide fournissant les liqueurs dichroïques non biréfringentes les plus intenses; cependant, la rotation du plan de polarisation est très faible avec l'aniline, la nitrobenzine et le pseudo-cumène; elle est de 2° environ pour 1^{cm} de liqueur traversée avec le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.

Quand on recherche l'effet dichroïque produit par les liqueurs biréfringentes, il faut d'abord compenser le

retard et transformer la polarisation elliptique en polarisation rectiligne. En opérant comme il a été dit plus haut, on détermine le degré de dichroïsme de ces liqueurs par la valeur de l'angle dont a tourné le nicol polarisateur.

Pour les liqueurs très actives dérivées de l'acide borique contenues dans des cuves de 4^{cm} d'épaisseur, cet angle est de 3° environ; si l'on associe à ce solide le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, on obtient des nombres plus élevés et voisins de 7°.

Le citrate de potasse, le benzoate de chaux, l'acide gallique donnent des résultats du même ordre de grandeur.

Les liqueurs dérivées du benzoate d'ammoniaque présentent un dichroïsme plus intense, comme le montre le Tableau suivant (cuve de 2^{cm}) :

Liquides.	Rotations en degrés.
Sulfure de carbone	8°
Aniline	5,5
Benzène	3
Chloroforme	4,5
Pétrole	2,5

La rotation du plan de polarisation s'effectue dans un sens ou en sens inverse suivant le signe du dichroïsme; ainsi la rotation est positive avec le sulfure de carbone et négative avec les autres liquides.

Aucune règle générale n'a été mise en évidence par la comparaison des résultats obtenus avec les diverses liqueurs; on peut seulement remarquer que toutes les liqueurs biréfringentes présentent un dichroïsme très marqué.

b. Influence de l'épaisseur traversée. — J'ai utilisé pour ces mesures et celles qui suivent la liqueur benzoate d'ammoniaque et sulfure de carbone qui fournit les plus

grandes rotations. En employant des cuves de différentes épaisseurs, j'ai constaté que le dichroïsme variait proportionnellement à l'épaisseur du liquide traversé. Voici les résultats obtenus en liqueur concentrée :

Épaisseur en centimètres ...	1	2	4
Rotation en degrés	4,5	8	15

c. Influence de la concentration. — Le dichroïsme varie proportionnellement à la concentration. Cette règle est une conséquence de la précédente, puisque le phénomène augmente avec le nombre de particules en suspension dans le liquide.

d. Influence de l'intensité du champ. — Le benzoate d'ammoniaque et le sulfure de carbone, dans une cuve de 2^{cm} d'épaisseur, donnent les résultats suivants :

Longueur de l'étincelle en millimètres........	1	3	5	7	9	10	12
Rotation du plan de polarisation en degrés....	3	4	5,5	7,3	8	8	8

Le dichroïsme croît avec l'intensité du champ et tend vers une limite qu'il atteint lorsque la distance des sphères du micromètre à étincelles est de 9^{mm} environ [1].

D'ailleurs, nous établirons, avec plus de précision, des lois analogues dans l'étude de la biréfringence électrique, et nous tâcherons alors d'interpréter ces divers résultats.

---

(1) M. Majorana a établi des lois semblables pour les substances douées de pouvoir rotatoire bimagnétique; nous les avons mentionnées page 70.

CHAPITRE III.

Étude expérimentale de la biréfringence électrique.

Les liqueurs mixtes qui présentent une biréfringence sous l'action du champ électrique sont aussi douées de dichroïsme et les résultats les plus nets de l'étude expérimentale de la biréfringence électrique ont été fournis par les liqueurs inscrites dans le Tableau I, les plus actives au point de vue dichroïque; il semble donc qu'il existe un certain lien entre ces deux phénomènes.

Les retards des deux composantes principales de la lumière primitivement polarisée sont obtenues avec précision au moyen du polariscope et du compensateur de Bravais; ils sont évalués en divisions du tambour du compensateur et, par suite, en longueurs d'onde de la radiation jaune du sodium.

Avant d'étudier comparativement la biréfringence des liqueurs mixtes, il est d'abord nécessaire de rechercher les variations du retard en fonction de l'intensité du champ, de l'épaisseur de liqueur traversée par le faisceau lumineux et de la concentration de la liqueur, afin de déterminer les conditions expérimentales où l'on doit se placer pour obtenir des résultats comparables et certains.

a. Influence de l'intensité du champ électrique. — La distance des sphères métalliques égales entre lesquelles éclate l'étincelle d'induction est liée à la différence de potentiel de ces sphères et, par suite, des deux plateaux du condensateur entre lesquels est placée la cuve de verre contenant la liqueur. Je vais indiquer quelques-uns des résultats fournis par des liqueurs mixtes de composition et de concentration différentes; je désignerai par H la distance en centimètres des plateaux du condensateur, par D la distance en millimètres des sphères du micro-

mètre à étincelles et par δ le retard évalué en divisions du tambour du condensateur.

1. Acide borique et chloroforme. H = $6^{cm},2$:

D, en millimètres	0,5	1	2	4	6	10
δ	35	70	85	95	95	95

2. Mêmes constituants; concentration plus forte (acide borique $0^{g},3$, chloroforme 50^{cm^3}) :

D	0,5	1	2	3	5	10	15
δ	150	320	340	360	370	380	380

3. Acide borique et pétrole. H = $6^{cm},2$:

D	0,5	1	2	3	4	5	6	8	10	15	20
δ	30	50	60	65	65	70	70	70	72	75	75

4. Mêmes constituants. On peut aussi rechercher les variations du retard en laissant la longueur d'étincelle invariable et en écartant les plateaux du condensateur.

Avec une longueur d'étincelle de 5^{mm} on trouve :

H, en centimètres	6,2	8	10	12,4	14
δ	70	60	55	50	50

5. Acide borique et térébène. H = $6^{cm},2$. Faible concentration :

D	1	2	3	4	5	6	7	8
δ	40	50	60	70	75	75	75	75

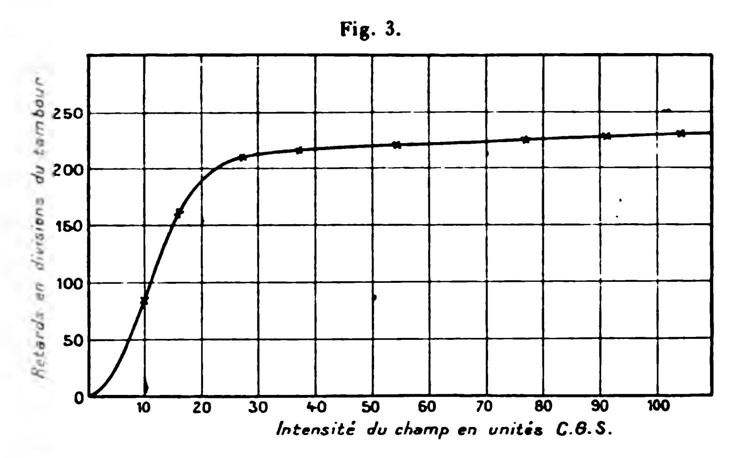
6. Mêmes constituants. Concentration plus forte (acide borique $0^{g},3$, térébène 50^{cm^3}).

V exprime la différence de potentiel des deux sphères du micromètre en unités électrostatiques C. G. S.

D	0,5	1	2	3	5	8	10	12	15	20
V	10	16,1	27,5	37,3	54,6	77,0	84,7	91,0	97,8	104,5
δ	85	160	210	215	220	225	225	230	230	230

Cette variation de δ en fonction de l'intensité du champ est représentée graphiquement (*fig.* 3).

Fig. 3.



Il résulte de ces expériences les conséquences suivantes :

1° La différence de marche des deux composantes principales de la lumière polarisée augmente d'abord très rapidement avec l'intensité du champ électrique, puis avec plus de lenteur pour des intensités du champ toujours croissantes, et se fixe bientôt à une valeur constante. La courbe représentative de ces variations, ayant comme abscisses les intensités du champ et comme ordonnées les retards correspondants, s'élève rapidement et presque en ligne droite à partir de l'origine, puis s'incurve et se transforme en une droite parallèle à l'axe des abscisses ([1]).

([1]) On trouve pour la variation de δ en fonction de l'intensité du champ électrique une courbe dont l'allure est identique à celle de la variation de l'aimantation du fer doux en fonction de l'intensité d'un champ magnétique dont il subit l'action. Les liqueurs mixtes, formées par des particules conductrices disséminées dans des liquides isolants, se rapprochent en effet, par leur constitution, des milieux hypothétiques imaginés par Mossoti et Faraday pour expliquer les phénomènes d'induction électrostatique et magnétique. L'analogie des courbes précédentes est une vérification expérimentale de ces hypothèses.

Le dernier des exemples précédents (n° 6) montre que la valeur constante de δ est atteinte si l'étincelle a 12^{mm} de longueur, c'est-à-dire si la différence de potentiel est de 91 unités électrostatiques C. G. S.

MM. Cotton et Mouton (*Comptes rendus*, t. CXLI, p. 349) ont observé une variation analogue du retard en fonction de l'intensité du champ, en étudiant l'action d'un champ magnétique sur la solution colloïdale dite *fer Bredig*.

2° L'intensité du champ nécessaire pour atteindre la valeur constante du retard est d'autant plus faible, pour une même liqueur, que cette liqueur est moins concentrée.

Ainsi, avec le groupement acide borique et chloroforme, une longueur d'étincelle de 4^{mm} est suffisante lorsque la liqueur est peu concentrée (n° 1), tandis qu'une longueur de 10^{mm} est nécessaire lorsque la liqueur est plus concentrée (n° 2).

De même, avec le groupement acide borique et térébène, la longueur minima d'étincelle produisant la constance de δ est de 5^{mm} en liqueur peu concentrée (n° 5) et de 12^{mm} en liqueur plus concentrée (n° 6).

On peut d'ailleurs remarquer que les liqueurs d'égale concentration (n°s 2 et 6), dérivant d'un même constituant solide (acide borique), atteignent la valeur constante de leurs retards respectifs pour des longueurs d'étincelle sensiblement égales.

3° Les particularités précédentes s'expliquent par l'action directrice du champ électrique : dès que cette action se manifeste, un certain nombre de particules anisotropes s'orientent suivant les lignes de force; si l'intensité du champ vient à augmenter, de nouvelles particules se placent comme les premières, et ainsi de suite jusqu'à ce que toutes les particules soient orientées.

Alors le phénomène, qui a grandi avec le nombre de

particules orientées, conserve désormais une valeur invariable, quelque grande que soit l'intensité du champ. D'ailleurs, plus les particules en suspension dans le liquide seront nombreuses, plus leurs mouvements seront gênés par les chocs et les frottements et plus l'action nécessaire à leur orientation totale devra être énergique; l'expérience prouve, en effet, que le retard constant est atteint plus rapidement dans les liqueurs à faible concentration que dans les liqueurs à forte concentration et à mêmes constituants.

Deux liqueurs d'égale concentration doivent donc présenter un retard constant pour d'égales valeurs de l'intensité du champ; les légères différences observées peuvent être attribuées à l'inégale résistance qu'oppose le milieu ambiant au déplacement de la particule.

Ainsi l'acide borique, dont la densité est 1,54, s'orientera plus facilement dans le chloroforme de densité 1,502 que dans le térébène de densité 0,864 : l'étincelle de longueur minima est, en effet, un peu plus courte avec le chloroforme (10^{mm}) qu'avec le térébène (12^{mm}), comme le montrent les exemples 2 et 6.

b. Influence de l'épaisseur de la liqueur mixte. — Si l'on place dans le champ électrique des épaisseurs croissantes d'une même liqueur mixte, les retards éprouvés par les deux composantes principales augmentent avec le nombre de particules en suspension dans la liqueur. En employant des cuves de verre de même largeur, mais dont les longueurs (dimensions parallèles à la direction du faisceau lumineux) étaient de 1^{cm}, $2^{cm},5$ et 4^{cm}, et un champ assez intense pour produire le retard maximum, j'ai obtenu les résultats suivants :

Acide borique et térébène (concentration faible) :

Épaisseur de la cuve, en centimètres........	1	2,5	4
Retard en divisions du tambour, δ..........	43	105	170

Acide borique et pétrole (concentration $0^{g},3$ d'acide borique pour 50^{cm^3} de pétrole) :

Épaisseur de la cuve, en centimètres........	1	2,5	4
Retard en divisions du tambour, δ..........	60	155	260

Les valeurs de δ sont, dans ces deux exemples, proportionnelles aux nombres 1, 2,5 et 4, c'est-à-dire aux épaisseurs de liqueur mixte traversées par la lumière.

c. Influence de la concentration de la liqueur. — Comme le milieu ambiant n'intervient que par son indice, le retard croît seulement avec le nombre de particules disséminées dans la liqueur et l'on prévoit que l'influence de la concentration doit être analogue à celle de l'épaisseur de la liqueur. Cette prévision est confirmée par les deux exemples qui suivent :

Benzoate d'ammoniaque et sulfure de carbone.

Poids de benzoate associé à 25^{cm^3} de liquide..	100	200	400
Retard en divisions du tambour, δ...........	35	70	155

Acide borique et térébène.

Poids d'acide borique associé à 50^{cm^3} de liquide..	100	150	300
Retard en divisions du tambour, δ.............	75	120	230

Le retard δ croît donc proportionnellement à la concentration; mais, dans ce cas encore, une limite est imposée par l'opacité de la liqueur.

Remarque. — M. Majorana a établi, comme il a été dit dans l'exposé de ses travaux, la formule suivante, qui exprime les résultats de ses recherches sur les liquides actifs dans un champ magnétique :

$$\beta = K \frac{l(\delta - 1) H^2 \lambda_{Na}^2}{\lambda^2},$$

où β est la biréfringence, H l'intensité du champ, l l'épaisseur du liquide traversé normalement aux lignes de force,

$\delta - 1$ la concentration et K une constante variable avec les liquides, mais très petite.

Les lois de la biréfringence électrique sont identiques en ce qui concerne l'influence de l'épaisseur de liquide traversée et l'influence de la concentration ; les variations de δ sont aussi analogues si l'on se place dans les mêmes conditions. Le fer Bravais, employé par M. Majorana, renferme en effet un nombre infini de particules colloïdales, et le nombre de particules orientées croît sans cesse avec l'intensité du champ, tandis que le nombre des particules en suspension dans les liqueurs mixtes est limité et l'action du champ ne peut croître quand ces particules sont toutes orientées. D'ailleurs la courbe représentant les variations de δ, en fonction de l'intensité du champ, affecte, pour des champs très faibles, la forme parabolique qu'indique la formule de Majorana, et cette analogie tient à ce que nous nous plaçons alors dans le cas où le nombre de particules non orientées est très grand par rapport à celui des particules qui ont subi l'action directrice du champ.

En tenant compte de ces remarques, on peut dire qu'il y a identité entre les lois des deux phénomènes. Nous démontrerons que la constante K, dont M. Majorana a seulement constaté la variation avec les divers liquides, dépend des deux indices des constituants et de certaines valeurs des indices des particules anisotropes.

d. Étude qualitative de la biréfringence électrique. — Comme il a été dit dans l'exposé des méthodes et la description des appareils utilisés, la polarisation elliptique, qui est une conséquence de la biréfringence des liqueurs mixtes, est observée au moyen d'un polariscope de Bravais, dont les axes des deux moitiés du bilame sont respectivement parallèles et perpendiculaires à la direction des lignes de force, la ligne de leur jonction étant horizontale. Si la lumière reçue sur le polariscope est polarisée

rectilignement à 45°, l'image du bilame présente uniformément la teinte sensible; mais, si l'on interpose sur le trajet de la lumière polarisée une substance biréfringente, les deux moitiés de la lame se colorent de teintes différentes : la moitié supérieure est rouge et la moitié inférieure est bleue quand la composante parallèle au champ prend un retard sur la composante perpendiculaire; c'est l'aspect présenté par le bilame avec la liqueur mixte acide borique et térébène; nous conviendrons, par analogie avec les propriétés semblables d'une lame cristalline uniaxe parallèle à l'axe, que la biréfringence est alors *positive;* la biréfringence *négative* sera caractérisée par une disposition inverse des couleurs du bilame.

Après avoir constaté que la cuve ne présente pas de biréfringence due à la trempe du verre, on excite le champ, on compense le retard en tournant le tambour dans le sens convenable et on lit le nombre de divisions dont il a tourné lorsque la teinte sensible du bilame est rétablie; on connaît ainsi le retard δ. Il n'est pas nécessaire de tenir compte de la biréfringence spontanée, car l'action directrice de l'électricité détruit l'action directrice bien plus faible de la pesanteur, sans qu'il soit utile d'employer le compensateur pour annuler la biréfringence spontanée; d'ailleurs, cette biréfringence est toujours très faible et se manifeste rarement.

Pour obtenir δ avec la plus grande précision, j'ai employé des cuves de 4^{cm} à 6^{cm} de longueur avec des concentrations qui me permettaient d'observer nettement le phénomène; le champ était assez intense pour produire le retard maximum. J'ai inscrit dans le Tableau IV les substances qui m'ont fourni une biréfringence électrique notable; en regard du signe de la biréfringence, j'ai placé le signe du dichroïsme électrique afin, de faciliter la comparaison des deux phénomènes. De l'examen de ce Tableau il résulte les conséquences suivantes :

Tableau IV.

LIQUIDES.	INDICES.	1,463 > n > 1,401. Acide borique. DE.	δ.	1,552 > n > 1,504. Citrate de potasse. DE.	δ.	1,552 > n > 1,504. Benzoate de chaux. DE.	δ.	1,633 > n > 1,552. Benzoate d'ammoniaque. DE.	δ.	1,633 > n > 1,552. Acide gallique. DE.	δ.	1,633 > n > 1,552. Acide pyrogallique. DE.	δ.
Sulfure de carbone	1,633	−	+	−	+	−	+	+	−	+	−	+	−
Aniline	1,588	−	+	−	+	−	0	−	−	0	0	0	0
Cinnamène	1,545	−	+	−	+	0	0	−	−	−	−	−	−
Benzène	1,504	−	+	+	+	+	+	−	−	−	−	−	−
Pseudo-cumène	1,490	−	+	+	+	+	+	−	−	−	−	−	−
Térébène	1,472	−	+	+	+	+	+	−	−	−	0	−	0
Tétrachlorure de carbone	1,463	−	+	+	+	+	+	−	−	−	+	−	+
Chloroforme	1,446	−	+	+	+	+	+	−	−	−	+	−	+
Pétrole lampant	1,440	−	+	+	0	+	0	−	−	−	+	−	+
Acétate d'amyle	1,401	+	+	+	0	+	−	−	0	−	0	"	0
Amylène	1,382	+	+	"	"	+	−	−	0	−	"	"	"
Éther de pétrole	1,377	+	+	"	"	0	−	"	"	−	"	"	"
Éther sulfurique	1,356	+	+	"	"	+	"	"	"	"	"	"	"

1° Le retard δ peut, soit conserver un signe constant avec toutes les liqueurs dérivées d'un même solide (cas de l'acide borique, du citrate de potasse, du benzoate d'ammoniaque), soit changer de signe quand l'indice du milieu ambiant atteint une valeur convenable (cas du benzoate de chaux, de l'acide gallique et de l'acide pyrogallique).

Si l'on examine au microscope ces diverses particules cristallines, on constate qu'après la pulvérisation le benzoate de chaux, le citrate de potasse, l'acide gallique et l'acide pyrogallique se présentent sous la forme de tables planes rectangulaires, plus ou moins étroites, à surface spéculaire; les poussières d'acide borique sont de forme lamellaire, mais irrégulière et moins plane; celles du benzoate d'ammoniaque, également irrégulières, sont limitées par des surfaces d'aspect rugueux.

Il paraît donc vraisemblable d'attribuer le changement de signe à des phénomènes de réflexion. Si le citrate de potasse, malgré la structure plane et régulière de ses particules, ne présente pas de changement de signe, cette exception peut provenir du défaut d'expériences effectuées avec des liqueurs composées de ce corps et de liquides à bas indice. Le citrate de potasse, en effet, à cause de sa grande densité, tombe rapidement au fond de la cuve, surtout quand le liquide associé est de bas indice, et par suite de faible densité. Dans l'exposé de la théorie de ces phénomènes, nous essayerons de donner une explication de ces particularités.

2° Le changement de signe de la biréfringence est indépendant du changement de signe du dichroïsme électrique. Quand le retard ne conserve pas un signe constant, pour des liqueurs dérivées d'un même solide le changement de signe se produit avec des constituants liquides dont les indices sont inférieurs aux indices des constituants liquides avec lesquels on observe un changement de signe du dichroïsme.

Ainsi, le dichroïsme électrique du benzoate de chaux passe du positif au négatif lorsqu'il est associé au cinnamène d'indice 1,545 et la biréfringence change de signe lorsque le benzoate est associé au pétrole d'indice 1,440.

De même le dichroïsme et la biréfringence de l'acide gallique et de l'acide pyrogallique changent respectivement de signe quand les liquides associés possèdent des indices voisins de 1,588 et 1,472. Dans ces différents exemples, les rapports $\frac{1,545}{1,440}$ et $\frac{1,588}{1,472}$ des indices des constituants dont l'association produit le changement de signe sont sensiblement égaux et voisins de 1,075.

3° Si le dichroïsme et la biréfringence électriques des liqueurs actives dérivées d'un même solide ne changent pas de signe pour un même constituant liquide, ces deux grandeurs ne sont cependant pas complètement indépendantes l'une de l'autre : quand on ne considère que les liqueurs douées d'une biréfringence à signe constant et formées par un liquide d'indice inférieur à celui du solide en suspension, la remarque formulée par M. Majorana dans l'étude des propriétés magnéto-optiques de certains échantillons de fer dialysé est vérifiée, et la vibration la plus lente est aussi la plus absorbée (acide borique, citrate de potasse, benzoate d'ammoniaque). D'ailleurs, la remarque de M. Majorana n'est que partiellement vérifiée avec les liqueurs dont la biréfringence change de signe, lorsque l'indice du constituant liquide atteint une certaine valeur (benzoate de chaux, acide gallique et acide pyrogallique) [1].

---

[1] Dans un Mémoire paru récemment dans les *Annales de Chimie et de Physique* (juin et juillet 1907), MM. Cotton et Mouton démontrent, en se plaçant dans un cas particulier simple, qu'il doit y avoir exception à la règle de M. Majorana pour les liqueurs mixtes possédant à la fois le dichroïsme et la biréfringence magnétiques, si le liquide est plus réfringent que les particules cristallines (p. 330, note 3); leur théorie s'applique aussi aux phénomènes électro-optiques, mais

Il semble donc exister entre le dichroïsme et la biréfringence électriques un lien assez faible, et, dans un Chapitre ultérieur, nous essayerons de rechercher les origines distinctes de ces deux phénomènes.

e. Comparaison qualitative des biréfringences électrique et magnétique. — La biréfringence électrique n'a pas été observée par M. Meslin, non seulement à cause des trop grandes dimensions des particules des liqueurs employées, mais aussi à cause de la faible valeur de la biréfringence présentée par les liqueurs les plus actives dans le champ magnétique.

Ainsi le chlorate de potasse et l'alcool amylique, qui forment une liqueur à dichroïsme magnétique très intense, ne manifeste qu'une biréfringence magnétique difficilement mesurable, quoiqu'on opère avec des particules très petites.

La plupart des liqueurs actives étudiées par M. Meslin dans le champ magnétique n'ont présenté aucune biréfringence électrique; mais inversement les liqueurs *biréfringentes* dans le champ électrique ont présenté une biréfringence magnétique appréciable, et le Tableau V, où sont inscrits les résultats qualitatifs obtenus, permet de comparer la biréfringence produite par le champ électrique et par le champ magnétique sur les *mêmes* liqueurs.

1° Le retard δ' observé dans le champ magnétique, comme le retard δ, ne suit pas la règle de l'indice du dichroïsme; les divers exemples du Tableau V montrent que δ' conserve le même signe lorsque les constituants liquides varient (acide borique, citrate de potasse), et que δ' s'annule en même temps que δ (benzoate de chaux, acide gallique, acide pyrogallique).

2° Lorsque les dichroïsmes magnétique et électrique sont

on conçoit qu'étant établie dans l'hypothèse d'un constituant solide de structure spéciale, elle n'explique pas certaines particularités que présentent les liqueurs mixtes de nature plus complexe.

Tableau V.

Liquides	Indices	1,463 > n > 1,401. Acide borique. δ	δ'	1,552 > n > 1,504. Citrate de potasse. δ	δ'	1,552 > n > 1,504. Benzoate de chaux. δ	δ'	1,633 > n > 1,552. Benzoate d'ammoniaque. δ	δ'	1,633 > n > 1,552. Acide gallique. δ	δ'	1,633 > n > 1,552. Acide pyrogallique. δ	δ'
Sulfure de carbone	1,633	+	+	+	+	+	+	-	+	—	+	—	+
Aniline	1,588	+	+	+	+	+	+		+	o	+	o	+
Cinnamène	1,545	+	+	+	+	+	+	-			+	-	+
Benzène	1,504	+	+	+	+	+	+	—		—	+	—	+
Pseudo cumène	1,490	+	+	+	+	+	+	—	—		o	—	o
Térébène	1,477	+	+	+	+	+	+		-	o	—	o	—
Tétrachlorure de carbone	1,463	+		+	+	+	+	—		+	—	+	-
Chloroforme	1,446	+	+	+		+	+		—	+	—	+	—
Pétrole lampant	1,440		+	o	o	o	o	-		+	—	+	—
Acétate d'amyle	1,401	+	+	o	o	-		o	o	o	o	o	o
Amylène	1,380	+	+	″	″		—	o	o	o	o	o	o
Éther de pétrole	1,377	+	+	″	″	″	--	″	″	″	″	″	″
Éther sulfurique	1,356	+	+	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″

de même signe (acide borique, citrate de potasse, benzoate de chaux), les biréfringences magnétique et électrique sont aussi affectées du même signe; si δ change de signe (benzoate de chaux et pétrole), δ' change également de signe.

3° Lorsque les dichroïsmes magnétique et électrique sont de signes contraires (acide gallique, acide pyrogallique), les biréfringences magnétique et électrique sont de signes contraires. Cependant le benzoate d'ammoniaque semble présenter une exception, car les retards δ et δ' sont de même signe, sauf avec le sulfure de carbone et l'aniline, tandis que les dichroïsmes (Tableau III) sont de signes contraires. Ce désaccord provient sans doute du rôle que jouent dans les phénomènes magnéto-optiques les constantes magnétiques des substances associées.

Le champ électrique et le champ magnétique provoquent donc des phénomènes de biréfringence analogues au point de vue qualitatif; nous verrons qu'il en est de même au point de vue quantitatif.

f. Étude quantitative de la biréfringence électrique. — Les expériences quantitatives présentent des difficultés à cause du nombre, des dimensions et de la forme des particules disséminées au sein du liquide. Afin d'opérer dans des conditions aussi comparables que possible, je n'ai employé que des poudres cristallines passées à travers des tamis à mailles de plus en plus fines, et j'ai préparé chaque liqueur dérivée d'un même solide en associant un poids déterminé de ce solide à un même volume des divers liquides.

L'observation est particulièrement délicate quand les différences de densité du liquide et du solide sont considérables; il faut alors opérer très vite et répéter l'expérience un grand nombre de fois.

La comparaison des résultats obtenus avec des liqueurs actives formées par un même liquide associé à divers

solides est impossible, à cause de la forme des fragments, du degré du poli de leur surface et plus généralement de leur constitution physique; aussi, j'ai employé dans chaque série d'expériences la concentration qui m'a paru la plus favorable à l'observation précise du retard.

Les mesures ont été faites avec des cuves de différentes dimensions; les résultats mentionnés dans le Tableau VI ont été obtenus avec une cuve de forme cubique, ayant 4^{cm} de côté à l'intérieur. Le champ était assez intense pour produire dans chaque cas le retard maximum.

Les valeurs de δ sont exprimées en divisions du tambour du compensateur de Bravais; 100 divisions correspondent à un tour complet du tambour, c'est-à-dire à un retard égal à $\frac{\lambda}{13}$; les déterminations sont exactes à 4 divisions près et ramenées au multiple de 5 le plus voisin de la division lue en regard de l'index fixe.

Les mesures les plus précises et les plus nombreuses ont été faites avec l'*acide borique*, qui fournit des liqueurs actives dans toute l'étendue de l'échelle des liquides; les nombres inscrits dans le Tableau VI ont été obtenus avec des liqueurs formées de $0^g,3$ d'acide borique cristallisé et de 50^{cm^3} de liquide. On voit que le retard δ est d'abord faible lorsque l'indice du milieu est élevé; sa valeur est de 35 divisions du tambour avec le sulfure de carbone, mais δ augmente quand l'indice du milieu décroît; il passe par un maximum pour une valeur de l'indice comprise entre 1,463 et 1,446 (indices du tétrachlorure de carbone et du chloroforme), puis décroît rapidement en même temps que l'indice et prend une valeur de 30 divisions quand le liquide constituant est l'éther sulfurique d'indice 1,356.

Si l'on remarque que les indices de l'acide borique ont pour limites supérieure et inférieure les nombres 1,463 et 1,401, on voit que le maximum de δ a lieu pour une

TABLEAU VI.

LIQUIDES.	INDICES.	$1,463 > n > 1,401$. Acide borique. δ.	$1,552 > n > 1,504$. Citrate de potasse. δ.	$1,552 > n > 1,504$. Benzoate de chaux. δ.	$1,633 > n > 1,552$. Benzoate d'ammoniaque. δ.	$1,633 > n > 1,552$. Acide gallique. δ.
Sulfure de carbone......	1,633	+ 35	inappréciable	+ 260	— 155	— 250
Aniline................	1,588	+ 60	+ 50	+ 310	— 145	— 150
Nitrobenzine...........	1,552	//	//	+ 200	— 130	— 70
Cinnamène.............	1,545	+ 110	+ 195	+ 175	— 125	//
Benzène	1,504	+ 185	+ 255	+ 113	— 100	— 20
Pseudo-cumène	1,490	+ 220	+ 245	+ 80	//	0
Térébène...............	1,472	+ 230	+ 100	+ 60	— 85	0
Tétrachlorure de carbone.	1,463	+ 380	+ 70	+ inappréciable	— 80	+ 65
Chloroforme	1,446	+ 380	+ 70	+ inappréciable	— 70	+ 55
Pétrole lampant	1,440	+ 260	0	0	— 40	+ 45
Acétate d'amyle.........	1,401	+ 140	0	— inappréciable	inappréciable	//
Éther de pétrole........	1,377	+ 75	//	— 50	0	//
Éther sulfurique........	1,356	+ 30	//	— 35	//	+ 100

valeur de l'indice du liquide constituant égale à l'un des indices du solide ou voisine de ces indices. La valeur δ est alors donnée par 380 divisions du tambour, soit en longueur d'onde de la lumière du sodium

$$\delta = \frac{380}{100} \times \frac{\lambda}{13} = 0\lambda,29.$$

D'autre part, les nombres 380 obtenus avec le tétrachlorure de carbone et le chloroforme sont bien plus élevés que les nombres obtenus avec les liquides de l'échelle immédiatement supérieurs ou inférieurs, savoir : 230 et 260 obtenus avec le térébène et le pétrole lampant; il est possible que l'égalité de densité de ces divers liquides et de l'acide borique ait exagéré quelque peu cette grande différence, que j'ai retrouvée, d'ailleurs, dans chaque série d'expériences. Voici, en effet, le Tableau de ces densités :

Densité du térébène	0,864
» du tétrachlorure de carbone	1,601
» du chloroforme	1,502
» du pétrole lampant	0,807
» de l'acide borique cristallisé	1,540

Quelque rapidement qu'on opère, il peut arriver que des particules d'acide borique tombent au fond de la cuve avec le térébène et le pétrole, tandis qu'elles se maintiennent en suspension dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone ; mais, si cette cause est susceptible de diminuer légèrement la différence des retards 280 et 260, par exemple, elle n'a aucune influence sur le sens nettement établi du phénomène ; d'ailleurs, on voit que la liqueur acide borique et sulfure de carbone à constituant liquide lourd (densité du sulfure de carbone = 1,263) n'introduit qu'un faible retard de 35 divisions.

Remarque. — En mélangeant des volumes égaux de chloroforme et de tétrachlorure de carbone, on obtient un liquide dont la densité est égale à celle de l'acide borique; les particules flottent dans le mélange et s'orientent sous l'action de champs peu intenses ([1]).

Quand les particules ont des dimensions assez grandes, elles forment en s'accolant des lignes parallèles au champ uniforme; certaines de ces files de particules se déposent sur les faces de la cuve et rendent toute observation impossible. J'ai constaté ce phénomène, qui met en évidence l'orientation des particules, en employant des champs très intenses produits par une machine de Wimshurst ([2]).

Le *citrate de potasse* suit une variation analogue à celle de l'acide borique, il présente un maximum vers le benzène; comme l'étude du dichroïsme indique un changement de signe entre ce liquide et le cinnamène, on peut encore dire que le maximum de δ se produit lorsque les deux constituants de la liqueur ont des indices égaux ou sensiblement égaux. Le citrate de potasse, plus lourd que l'acide borique, ne donne pas de résultats appréciables avec les liquides légers tels que le pétrole et

---

([1]) Les liqueurs constituées par l'association de l'acide borique et du chloroforme ou du tétrachlorure de carbone manifestent un dichroïsme spontané qui disparaît si l'on associe l'acide borique à un mélange de ces deux liquides ayant une densité égale à celle de l'acide borique. Cette expérience démontre nettement que le dichroïsme spontané est bien produit par l'action de la pesanteur, puisque le phénomène disparaît lorsqu'on compense par la poussée l'effet de la gravité.

([2]) L. Rayleigh a démontré (*Phil. Mag.*, t. XXXIV, 1892, p. 481) que si un milieu renferme des obstacles cylindriques dont les axes sont tous parallèles entre eux, comme le serait un ensemble de fils tendus, ce milieu doit être biréfringent. Or, un tel milieu est réalisé quand on supprime l'action de la pesanteur sur les particules d'une liqueur mixte; dans le cas général, les files des particules sont déformées et rompues sous l'action simultanée des champs électrique et gravifique; néanmoins, ces milieux se rapprochent des milieux théoriques de L. Rayleigh et ils sont doués de biréfringence.

l'éther sulfurique; après agitation de la liqueur, on doit opérer rapidement pour mesurer δ.

Les liqueurs employées contenaient $0^g,5$ de citrate pour 50^{cm^3} de liquide; la valeur du retard maximum est égale à $\frac{255}{100} \times \frac{\lambda}{13} = 0^\lambda,19$.

Le *benzoate de chaux*, dont les indices sont compris entre 1,552 et 1,504, présente un maximum lorsqu'on l'associe à l'aniline d'indice 1,588; ce résultat montre que le maximum de δ se produit avec un milieu d'indice un peu supérieur au plus grand indice du solide.

Le retard change de signe avec le pétrole lampant d'indice 1,440; les deux valeurs trouvées en associant au benzoate de chaux l'éther de pétrole et l'éther sulfurique sont insuffisantes, à cause de la faible densité des liquides et de la petite valeur du retard, pour fixer le sens du phénomène *après* le changement de signe; il semble, cependant, que δ décroît avec l'indice du milieu.

Les liqueurs dérivées du benzoate de chaux renfermaient $0^g,2$ de benzoate pour 50^{cm^3} de liquide; les particules de ce solide ont la forme de tables planes rectangulaires très minces qui s'orientent facilement et forment des liqueurs à biréfringence nette et mesurable avec précision.

Le retard maximum observé est $\frac{310}{100} \times \frac{\lambda}{13} = 0^\lambda,24$ environ.

Le *benzoate d'ammoniaque* présente une variation analogue à celle des corps précédents; le maximum de δ a lieu entre l'aniline et le sulfure de carbone, pour une valeur d'indice de la particule voisine de la valeur de l'indice du sulfure de carbone. Les liqueurs étaient formées par l'association de $0^g,8$ de benzoate d'ammoniaque et de 50^{cm^3} de liquide.

Le retard maximum est $\frac{155}{100} \times \frac{\lambda}{13} = 0^\lambda,12$.

L'*acide gallique* présente un retard maximum avec le sulfure de carbone; mais, comme ce corps est un peu soluble dans l'aniline et la nitrobenzine, les valeurs de δ présentent quelque incertitude, quand on emploie ces constituants. Après le changement de signe, δ semble légèrement décroître avec l'indice du milieu; cependant la liqueur acide gallique-éther sulfurique a donné des retards exprimés par 100 divisions du tambour.

Dans les liqueurs employées, l'acide gallique était disséminé, dans les divers liquides, dans la proportion de $0^g,5$ d'acide pour 50^{cm^3} de liquide. Le maximum de δ se produit lorsque l'indice du milieu est 1,633, limite supérieure des indices de l'acide gallique; il est égal à

$$\frac{250}{100} \times \frac{\lambda}{13} = 0\lambda,19.$$

Les variations de la biréfringence de l'*acide pyrogallique* sont identiques à celles de l'acide gallique; mais, ce corps étant plus ou moins soluble dans la plupart des liquides associés, toute mesure quantitative devient incertaine et les résultats obtenus ne sont pas inscrits au Tableau VI.

Remarque. — Il est intéressant de constater que le benzoate de chaux, le benzoate d'ammoniaque et l'acide gallique donnent naissance à des liqueurs biréfringentes lorsqu'on les associe à la nitrobenzine, dont la constante diélectrique est élevée et voisine de 36.

On peut expliquer ces cas exceptionnels, en remarquant que la nitrobenzine est particulièrement sensible à l'action électrostatique, et qu'elle présente le phénomène de Kerr pour de faibles différences de potentiel.

En employant la nitrobenzine comme constituant liquide, je n'ai pas observé de biréfringence électrique avant l'introduction des particules cristallines, sans doute parce que l'épaisseur du liquide traversé par les rayons solaires était insuffisante pour que le phénomène de Kerr

ait pu se manifester. D'ailleurs, les valeurs de δ, nettement différentes en grandeur et en signe quand on fait varier la nature du solide associé à la nitrobenzine, permettent de conclure que le phénomène observé n'est pas dû à la biréfringence électrique de ce liquide.

Des expériences précédentes on peut déduire les conséquences suivantes :

1° La biréfringence électrique varie pour un même solide avec les liquides qui lui sont associés; elle est d'autant plus grande que la différence entre les indices de deux constituants est plus faible. Néanmoins, le maximum ne se produit pas toujours lorsque l'un des indices du solide et l'indice du liquide sont égaux; il se produit quelquefois lorsque le milieu ambiant possède un indice légèrement supérieur au plus grand indice du solide (cas du benzoate de chaux).

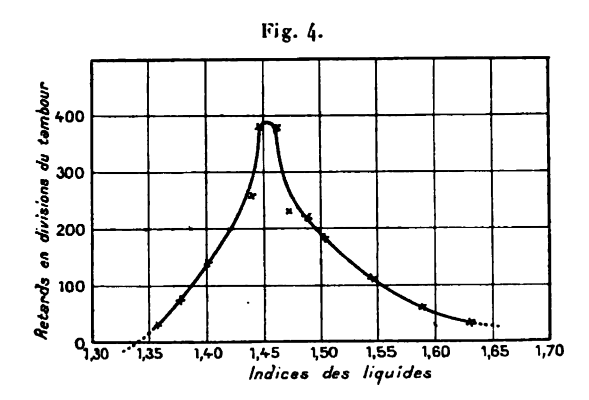
2° Les courbes représentatives de la variation des retards des liqueurs mixtes dérivées d'un même solide en fonction de l'indice du milieu ambiant, construites en prenant pour ordonnées les retards et pour abscisses les indices des liquides, présentent un maximum avec des abaissements plus ou moins rapides de part et d'autre de ce maximum.

La courbe de l'acide borique est particulièrement intéressante, parce que les deux branches de courbe qui précèdent et suivent le maximum peuvent être déterminées par un grand nombre de points (*fig.* 4); ces branches sont à peu près symétriques par rapport à l'ordonnée maxima; celle qui correspond aux faibles indices, à pente un peu plus rapide, coupe l'axe des abscisses au point 1,337.

Or, le dichroïsme des liqueurs dérivées de l'acide borique change de signe lorsque l'indice du liquide associé varie de 1,401 à 1,440; en supposant que le changement ait lieu pour la valeur 1,43, on trouve que le quotient

$\frac{1,43}{1,337} = 1,07$: on peut remarquer que pour les liqueurs mixtes, dont la biréfringence change de signe, les quo-

Fig. 4.



tients analogues ont des valeurs très voisines (1,075).

Il est probable que le changement de signe aurait été constaté pour l'acide borique s'il avait été possible de former des liqueurs actives avec des liquides d'indice inférieur à 1,337, avec de l'eau par exemple.

3° La comparaison des retards introduits par les diverses liqueurs actives montre que les liqueurs dérivées du benzoate d'ammoniaque sont les moins biréfringentes; elles sont au contraire les plus dichroïques, comme on l'a vu dans l'étude qualitative du dichroïsme électrique.

D'autre part, les liqueurs les plus biréfringentes dérivées de l'acide borique sont très peu dichroïques; le dichroïsme et la biréfringence paraissent donc se produire, pour une même liqueur, dans des proportions inverses, de telle sorte que l'un des phénomènes soit maximum lorsque l'autre est minimum. Or l'examen microscopique indique que les particules de benzoate d'ammoniaque sont moins polies et plus dissemblables entre elles que les particules d'acide borique; c'est sans doute cette différence de struc-

ture et de forme qui modifie la nature du phénomène observé.

g. Comparaison quantitative de la biréfringence magnétique et de la biréfringence électrique. — Après avoir constaté l'existence de la biréfringence magnétique dans les liqueurs à particules très fines, j'ai été amené à faire des expériences quantitatives dans le champ magnétique uniforme, de façon à comparer les valeurs du retard pour les mêmes liqueurs placées dans les deux champs.

Les principales liqueurs actives dans le champ électrique inscrites dans le Tableau VI sont aussi actives dans le champ magnétique, et l'expérience prouve que non seulement les variations du retard sont analogues, mais que les valeurs de ces retards sont presque identiques. Le Tableau comparatif suivant est relatif aux liqueurs dérivées de l'acide borique; on désigne par δ et δ' les valeurs des retards dans le champ électrique et dans le champ magnétique.

Liquides.	Indices.	δ.	δ'.
Sulfure de carbone.......	1,633	35	30
Aniline..................	1,588	60	50
Benzène.................	1,504	185	160
Pseudo-cumène..........	1,490	220	320
Térébène................	1,472	230	260
Tétrachlorure de carbone..	1,463	380	400
Chloroforme.............	1,446	380	410
Pétrole lampant..........	1,440	260	245
Acétate d'amyle..........	1,401	140	160
Éther sulfurique.........	1,356	30	40

La concordance est aussi satisfaisante avec le benzoate de chaux, le citrate de potasse et l'acide gallique.

De cette comparaison on peut conclure que les mêmes liqueurs mixtes, placées dans un champ électrique ou dans un champ magnétique uniformes, polarisent elliptique-

ment la lumière et dans *les mêmes proportions*. L'identité est donc complète, au point de vue quantitatif comme au point de vue qualitatif, entre les phénomènes électro-optiques et magnéto-optiques qu'on vient d'étudier.

h. COMPARAISON DE LA BIRÉFRINGENCE SPONTANÉE ET DE LA BIRÉFRINGENCE ÉLECTRIQUE. — Les phénomènes optiques dus à l'action directrice de la pesanteur, souvent visibles au polariscope, sont rarement assez intenses pour être mesurés avec exactitude; la poussée du liquide ambiant sur les particules cristallines et les forces moléculaires (capillarité, viscosité) interviennent pour diminuer ou modifier l'effet du champ de la pesanteur.

Les résultats précédents obtenus avec les liqueurs actives étant trop peu nombreux pour me permettre d'établir les lois de la biréfringence spontanée, j'ai réussi à établir ces lois en étudiant les liqueurs mixtes dérivées du mica : les particules de ce corps, grâce à leur grande densité et à leur structure lamellaire, s'orientent facilement sous l'action de la gravité. Pour obtenir des particules très fines, il suffit de râper à la lime des feuilles de mica, puis de pulvériser ces fragments déjà petits dans un mortier et de passer la poudre dans des tamis à mailles de plus en plus étroites. Les liqueurs sont constituées par l'association de 375^{mg} de mica et de 50^{cm^3} de liquide; elles sont placées dans une cuve en verre de 4^{cm} d'épaisseur.

J'ai observé successivement l'action de la pesanteur, du champ électrique et du champ magnétique sur chacune de ces liqueurs : au point de vue qualitatif, le dichroïsme et la biréfringence sont identiques dans ces deux derniers champs; mais il est préférable pour les mesures quantitatives d'employer le champ magnétique qui fournit des valeurs plus précises. Nous désignerons par DS et DM les dichroïsmes spontané et magnétique, par δ_s et δ_m les valeurs du retard évalué en divisions du tambour du compensateur dans le champ de la pesanteur et dans le champ

magnétique. Le Tableau suivant résume les résultats de ces expériences :

Liquides.	Indices.	DS.	DM.	δ_s.	δ_m.
Sulfure de carbone.....	1,633	+	—	—200	+240
Aniline................	1,588	o	+	—180	+160
Nitrobenzine...........	1,552	—	+	—140	+130
Benzène................	1,504	—	+	— 80	+105
Térébène...............	1,472	—	+	— 60	+ 90
Chloroforme...........	1,446	—	+	— 20	+ 40
Pétrole lampant........	1,440	—	+	o	+ 20
Acétate d'amyle........	1,401	—	+	o	o

On peut remarquer que δ_s et δ_m sont constamment de signes contraires, mais que le signe de chacun d'eux reste le même quel que soit le liquide associé au mica.

De l'examen de ces résultats il résulte que l'analogie est complète entre les phénomènes spontanés et les phénomènes magnétique et électrique correspondants présentés par les liqueurs mixtes. Les lois précédemment énoncées s'appliquent donc à *tout champ uniforme* susceptible de produire l'orientation des particules cristallines.

APPLICATIONS DU DICHROÏSME ET DE LA BIRÉFRINGENCE.

Les modifications dichroïques des liqueurs mixtes sous l'action d'un champ uniforme peuvent être utilisées dans les déterminations et les recherches suivantes :

1° *Détermination de l'indice moyen d'une substance cristallisée.* — L'indice moyen d'un solide anisotrope ou des fragments d'une poudre cristalline est susceptible d'être déterminé par l'observation du signe des liqueurs mixtes, formées par l'association du solide convenable-

ment pulvérisé avec des liquides dont l'indice va en croissant; on sait qu'un changement de signe du dichroïsme se produit dès qu'on opère avec un liquide dont l'indice est supérieur à l'indice moyen du solide considéré. Cette méthode est analogue à celle de Beck, que j'ai employée pour fixer des valeurs limites des indices des solides actifs.

On peut se servir de tous les dichroïsmes signalés, mais il est préférable d'utiliser le dichroïsme électrique, dont le signe n'est généralement modifié que par la valeur relative des indices des substances associées. Quand on emploie le dichroïsme magnétique, le changement de signe peut provenir de la variation de la valeur relative des constantes magnétiques.

Le dichroïsme spontané, toutes les fois qu'il sera observable, fournira des indications certaines et devra être employé simultanément avec les autres dichroïsmes comme procédé de contrôle.

Citons quelques exemples empruntés aux expériences mentionnées plus haut :

L'acide borique présente un dichroïsme électrique positif avec l'acétate d'amyle, et négatif avec le pétrole lampant; son indice moyen est donc compris entre 1,401 et 1,443. On pourrait d'ailleurs resserrer ces limites par des mélanges dans des proportions variables de ces deux liquides.

On observe le même changement de signe pour le dichroïsme magnétique, et le changement inverse pour le dichroïsme spontané; aucun doute sur la cause de ce changement de signe n'est possible.

De même, l'examen des signes des dichroïsmes électrique et spontané nous montre que l'indice moyen du citrate de potasse est compris entre 1,504 et 1,545, celui du benzoate d'ammoniaque entre 1,588 et 1,633, celui du bicarbonate de soude entre 1,444 et 1,463.

Remarquons, en outre, que la biréfringence fournit une limite supérieure des indices du solide; c'est la valeur de l'indice du liquide constituant, pour lequel le retard passe par un maximum.

2° *Différenciation des sels dérivés d'un même acide.* — Les phénomènes électro- et magnéto-optiques peuvent permettre quelquefois de caractériser les composés différents dérivant d'une origine commune, par exemple des sels dérivant d'un même acide. Comme les benzoates de chaux et d'ammoniaque entraient dans la composition d'un certain nombre de liqueurs actives, j'ai été amené à étudier les dérivés de l'acide benzoïque, et à comparer le dichroïsme et la biréfringence des benzoates que j'avais à ma disposition. Le champ magnétique m'a fourni de meilleurs résultats que le champ électrique, et je reproduis dans le Tableau suivant lés signes du dichroïsme magnétique et du dichroïsme spontané, lorsque les différents benzoates sont associés soit au sulfure de carbone, soit à la benzine :

Sels.	Sulfure de carbone.		Benzine.	
	DS.	DM.	DS.	DM.
Benzoate d'ammoniaque....	—	—	+	+
Benzoate de chaux.........	+	—	—	+
Benzoate de quinine.......	—	+	—	+
Benzoate de caféine.......	o	—	o	+
Benzoate de cocaïne.......	o	—	o	+

Le sulfure de carbone permet de différencier le benzoate de chaux des autres benzoates; la benzine sépare le benzoate d'ammoniaque des autres composés; le benzoate de quinine se différencie par le signe de son dichroïsme dans les deux constituants liquides; enfin, les benzoates de caféine et de cocaïne donnent des réactions dichroïques semblables; mais la biréfringence magnétique, nettement appréciable avec le benzoate de caféine, n'a pas été observée avec le benzoate de cocaïne.

Ce procédé d'analyse pourra être employé comme procédé auxiliaire dans les recherches délicates relatives aux substances renfermant des alcaloïdes tels que la quinine, la cocaïne, la caféine.

3° *Mesure de l'intensité d'un champ électrique ou magnétique.* — La biréfringence d'une liqueur mixte de composition déterminée varie en même temps que l'intensité du champ où est placée la liqueur, pourvu qu'on n'ait pas atteint la valeur limite pour laquelle toutes les particules cristallines sont orientées. Jusqu'à cette valeur limite, c'est-à-dire pour les champs *peu intenses,* la courbe des variations du retard en fonction du champ que nous avons tracée dans la deuxième Partie de ce travail permet de déterminer l'intensité d'un champ électrique, lorsqu'on connaît la biréfringence qu'il provoque dans la liqueur mixte type, acide borique et térébène.

Les variations de la biréfringence magnétique en fonction du champ sont représentées par une courbe semblable (courbes de MM. Cotton et Mouton) et sont susceptibles d'être utilisées pour la détermination de la valeur des champs magnétiques peu intenses.

CONCLUSIONS.

1° J'ai établi expérimentalement et théoriquement les lois du dichroïsme électrique; elles sont semblables aux lois énoncées par M. Meslin pour le dichroïsme magnétique. Entre les deux phénomènes, il existe cependant une différence : le signe du dichroïsme électrique est indépendant de la valeur relative des constantes diélectriques des milieux associés, tandis que le signe du dichroïsme magnétique peut être modifié par la valeur relative des

constantes magnétiques du solide et du liquide ambiant.

2° J'ai constaté que les liqueurs mixtes placées dans un champ électrique uniforme présentaient une biréfringence notable, pourvu que les particules en suspension fussent suffisamment ténues, et, pour des liqueurs actives dérivées d'un même solide, j'ai établi les lois du phénomène par l'expérience et par la théorie. Le champ magnétique rend aussi biréfringentes les liqueurs actives dans le champ électrique, et la biréfringence magnétique suit les lois de la biréfringence électrique.

3° Le champ de la pesanteur est aussi susceptible de donner naissance à des phénomènes de dichroïsme et même de biréfringence. Quoique les résultats soient moins nombreux et les mesures quantitatives plus délicates, j'ai vérifié que les lois des phénomènes électro- et magnéto-optiques s'appliquaient aussi au dichroïsme et à la biréfringence spontanés.

4° J'ai démontré qu'on pouvait expliquer la production de la polarisation elliptique observée dans les liqueurs mixtes par les modifications que subissait la lumière polarisée rectilignement en se diffractant sur les bords des particules cristallines orientées. Il en résulte que le retard pris par la composante parallèle sur la composante normale, par diffraction sur des écrans anisotropes plongés dans des milieux différents, varie avec la nature et les indices extrêmes de l'écran, avec l'indice du liquide ambiant, et croît lorsque la différence des indices des deux milieux associés diminue.

5° Afin de déterminer le rôle du champ électrique dans les phénomènes électro-optiques, j'ai été amené à étudier l'équilibre des corps isotropes plongés dans des milieux à constante diélectrique supérieure ou inférieure à celle de ces corps, sous l'action d'un champ électrique uniforme. A l'exception des solides isotropes de forme sphérique, les divers solides isotropes et anisotropes prennent une

orientation qui est indépendante de la nature du milieu ambiant. Il en résulte que les phénomènes électro-optiques, dans les conditions où je les ai observés, sont indépendants de la valeur relative des constantes diélectriques des milieux associés dans les liqueurs mixtes.

J'ai étudié aussi l'action d'un champ électrique non uniforme sur les substances isotropes seulement; les résultats obtenus avec les corps de forme sphérique sont conformes aux prévisions de la théorie; mais, avec les corps de forme cylindrique, je n'ai pu constater expérimentalement de phénomène analogue au diamagnétisme.

6° J'ai indiqué un certain nombre d'applications du dichroïsme et de la biréfringence relativement à la détermination de l'indice moyen d'un cristal, à la différenciation de sels dérivés d'un même acide, à la mesure de champs magnétique et électrique peu intenses.

7° De l'ensemble des recherches expérimentales précédentes il résulte que l'action d'un champ uniforme *quelconque,* électrique, magnétique, gravifique, se manifeste par une orientation des particules des liqueurs mixtes actives; ces liqueurs présentent alors les phénomènes de dichroïsme et de biréfringence dont les lois sont les mêmes quelle que soit la nature du champ, pourvu que l'on tienne compte du changement de signe dû au diamagnétisme. Si les dimensions des particules en suspension sont supérieures à $0^{mm},3$ environ (cristaux pulvérisés de M. Meslin), le dichroïsme seul peut être observé; il est produit par la réflexion de la lumière sur les lamelles cristallines. Si les particules sont plus ténues (poudres employées dans mes expériences) et semblables entre elles, le dichroïsme reste le phénomène principal et le plus fréquent, mais la biréfringence apparaît et les modifications dues à la diffraction interviennent. A mesure que les dimensions des particules diminuent, le dichroïsme devient plus rare, la

biréfringence prend une importance prépondérante; enfin, si les particules sont infiniment petites (liqueurs colloïdales de M. Majorana et de MM. Cotton et Mouton), les phénomènes de réflexion et de réfraction ne peuvent plus se produire, les liqueurs ainsi constituées sont seulement biréfringentes.

Le dichroïsme et la biréfringence des liqueurs mixtes sont donc des phénomènes généraux, qui prennent naissance sous l'action directrice d'un champ uniforme quelconque, et dont les intensités varient en sens inverse d'une façon continue, lorsqu'on substitue progressivement à des poudres cristallines grossières des granules ultramicroscopiques.

ESSAI DE DÉDOUBLEMENT D'AMINES RACÉMIQUES A L'AIDE DES ACIDES CAMPHORAMIQUES;

PAR Mlle G. FREYLON.

Étant donnée l'asymétrie même du groupement camphorique, tous les acides α-camphoramiques substitués que nous avons préparés sont doués du pouvoir rotatoire, même lorsqu'ils dérivent d'une base ne possédant pas d'atome de carbone asymétrique (cas de la diéthylamine par exemple).

Aussi avait-on lieu d'espérer qu'il résulterait de l'action d'une base racémique à un acide optiquement actif (acide camphorique) des combinaisons qui, grâce à la dissymétrie moléculaire, auraient des propriétés physiques assez différentes pour être facilement séparables.

Ces sels isomères stéréochimiques auraient donné par saponification les modifications actives de l'amine.

Malgré toutes les séparations que nous avons tentées et tous les essais que nous avons entrepris, seul le produit

de la condensation de l'α-phényléthylamine avec l'anhydride camphorique nous a permis de séparer deux composants différents qui, par saponification, nous ont fourni les modifications actives de l'amine.

Toutefois, le dédoublement de cet acide camphoramique en ses isomères stéréochimiques présentant une assez grande difficulté, avons-nous dû opérer sur une quantité de matière importante pour arriver à cette séparation.

La préparation de la base fondamentale par réduction du dérivé isonitrosé correspondant étant défectueuse, nous avons cherché à obtenir cette même amine par application de la méthode Leuckart pour la transformation des cétones en bases.

Cet auteur a montré, en effet, qu'en chauffant les cétones avec du formiate d'AzH^3 on obtient soit les amines, soit leurs dérivés formylés.

M. Wallach (*Liebig's Annalen*, t. CCCXLIII, p. 61) ayant depuis prétendu qu'en ajoutant de l'acide acétique au mélange de formiate de AzH^3 et d'acétone on pouvait obtenir directement l'amine et non pas son dérivé formylé, nous avons essayé d'appliquer cette modification au procédé de Leuckart. Elle nous a conduite à plusieurs reprises à un insuccès complet, et, en opérant suivant les indications de M. Wallach, il nous a été impossible d'obtenir la plus petite quantité d'amine, et même de dérivé formylé.

Au contraire, en nous en tenant au procédé de Leuckart et en chauffant pendant 6 heures, au bain d'huile porté à 180°-190°, 10^g d'acétophénone avec 20^g de formiate de AzH^3 pur et sec, nous avons obtenu un produit d'où, après avoir entraîné l'acétophénone inaltérée par un courant de vapeur d'eau, nous avons pu extraire par agitation à l'oxyde d'éthyle 7^g d'un composé bouillant à 180°-185° sous 18^{mm} et qui n'est autre que le dérivé formylé de la phényléthylamine.

Ce composé, chauffé pendant 6 heures à l'ébullition

avec une solution d'acide chlorhydrique à 10 pour 100, nous a fourni le chlorhydrate de la base dont, par action de la potasse concentrée, nous avons pu extraire cette dernière pure, avec un rendement net de 50 pour 100 du poids de l'acétophénone employée, rendement qui est suffisant pour rendre ce procédé de préparation préférable à tout autre.

Condensée avec l'anhydride camphorique, l'α-phényléthylamine fournit un produit visqueux, facilement soluble dans l'éther et qui, contrairement à ce que nous avons vu jusqu'à présent, est constitué par le mélange des deux acides camphoramiques stéréoisomères

$$C^8H^{14}\begin{cases}CO-AzH-CH\begin{cases}CH^3\\C^6H^5\end{cases}\\COOH.\end{cases}$$

En abandonnant la solution éthérée à la concentration, il ne tarde pas à se déposer un corps qui se solidifie assez lentement et fond vers 158°; puis les eaux mères, retenant en partie le composé le plus soluble, déposent à leur tour un corps fondant vers 156°-157°.

En soumettant les dépôts successifs ainsi que les eaux mères à l'action de la lumière polarisée on arrive à voir que ces composés ne sont pas identiques, bien qu'ayant des points de fusion à peu près semblables (ce qui pourrait dès le début faire croire à un composé unique).

Le pouvoir rotatoire spécifique variant après chaque cristallisation, il était aisé de voir que les stéréoisomères n'étaient pas rigoureusement séparés.

Par cristallisations fractionnées dans la benzine et l'alcool on arrive enfin, avec beaucoup de patience, à isoler deux portions constituées par de magnifiques cristaux, fondant l'une et l'autre à 161°-162° sur le bain de mercure, avec tournoiements dès 150°, mais présentant l'une un pouvoir rotatoire dextrogyre, tandis que l'autre présente un pouvoir rotatoire lévogyre.

COMPOSANT DEXTROGYRE.

Ce composant est le moins soluble; il nous a fourni les résultats analytiques suivants :

Analyse. — Trouvé : C = 71,56; H = 8,36; Az = 4,41.

Calculé pour $C^{18}H^{25}O^{3}Az$: C = 71,29; H = 8,25; Az = 4,62.

Pouvoir rotatoire spécifique. — En dissolution dans l'alcool absolu :

$$P = 0{,}6969, \quad \pi = 9{,}3764, \quad d = 0{,}829,$$
$$\alpha_1 = 4^\circ \text{ à droite pour } l = 1.$$

Donc $(\alpha)_D^{20} = 64{,}92$.

COMPOSANT LÉVOGYRE.

Analyse. — Trouvé : C = 70,95; H = 8,69; Az = 4,85.

Calculé pour $C^{18}H^{25}O^{3}Az$: C = 71,29; H = 8,25; Az = 4,62.

Pouvoir rotatoire spécifique. — Toujours en dissolution dans l'alcool absolu :

$$P = 0{,}7292, \quad \pi = 9{,}8259, \quad d = 0{,}827,$$
$$\alpha_1 = -3^\circ{,}6' \text{ ou } -3^\circ{,}10 \text{ pour } l = 1.$$

Donc $(\alpha)_D^{20} = -50{,}52$.

En raison des petites quantités de substance dont nous disposions après la séparation des deux composants, nous n'avons pu soumettre à l'action de HCl à 30 pour 100 bouillant pour les saponifier, que le composant dextrogyre.

Nous avons ainsi obtenu quelques décigrammes d'amine bouillant à 81° sous 15^{mm} et dont le chlorhydrate fond à 159°-160° après cristallisation dans l'éther.

Ce chlorhydrate dévie à droite la lumière polarisée.

En résumé, bien que nous soyons arrivée au dédouble-

ment de cette amine racémique, nous devons reconnaître que, si la formation des acides α-camphoramiques est commode et rapide, elle ne constitue cependant pas un procédé avantageux pour dédoubler les bases racémiques en leurs composants actifs.

En effet, ce dédoublement se réalise déjà très difficilement quand il s'agit de composés aromatiques, et nous avons déjà dit qu'avec les bases dont la molécule est uniquement constituée par des radicaux appartenant à la série grasse, nous n'avons toujours obtenu qu'un seul dérivé présentant un point de fusion unique possédant un pouvoir rotatoire invariable, quel que soit le nombre des cristallisations, et ne fournissant par saponification qu'une amine dont nous avons pu constater l'inactivité optique.

Ces derniers résultats sont-ils dus à ce que les petites quantités de substance sur lesquelles nous avons dû effectuer les mesures ne pouvaient produire une déviation sensible dans le polarimètre, ou bien sont-ils dus à ce que la saponification de l'acide camphoramique a également produit la racémisation, nous ne saurions le dire; mais nous croyons plutôt qu'aucune séparation n'a été réalisée.

Nous rappellerons d'ailleurs à ce propos que M. R. Locquin (1), qui avait essayé de dédoubler l'isoleucine racémique de synthèse à l'aide de l'acide α-camphoramique correspondant, avait été amené à la même conclusion.

(1) R. Locquin, *Bull. Soc. chim.*, 1907, t. I, p. 597.

Le Gérant : GAUTHIER-VILLARS.

ESSAI SUR LES CYANAMIDES AROMATIQUES MONOATOMIQUES;

PAR M. PAUL PIERRON.

INTRODUCTION.

En dehors de leur combinaison avec les amines et les phénols, les composés diazoïques, comme on le sait, peuvent encore s'unir à quantité de corps divers. Pour ne citer que des réactions dont les produits contiennent encore dans leur molécule le groupement azoïque, ils sont capables de se copuler avec l'hydroxylamine et les hydroxylamines β-substituées, les pyrazolones, les indols, avec les oximes, les mercaptans et xanthogénates, les aldéhydes, les carbures gras nitrés, avec les β-dicétones et éthers d'acides β-cétoniques, avec les éthers maloniques et nitromaloniques, les éthers cyanacétiques et cyanacidylacétiques, etc.; pour ces derniers, il est vrai, avec une décomposition partielle du produit; pour d'autres, avec des transpositions internes.

Les corps qui se soudent ainsi aux diazoïques sont tous salifiables, c'est-à-dire capables de fonctionner ou comme acides ou comme bases. On conçoit aisément qu'un tel caractère favorise leur entrée en réaction avec les composés salins que sont les diazoïques, pour donner des copulations qui offrent tant d'analogie avec les doubles décompositions. Et, sans doute, il faudrait encore leur joindre bien d'autres combinaisons acides ou basiques, qu'on n'a point examinées jusqu'ici à ce point de vue : des guanidines, bases assez énergiques, des thiourées, acides faibles, semblent être dans ce cas.

Si l'acidité ou la basicité d'un corps n'entraîne pas toujours pour lui ou ses sels la propriété de réagir avec

les diazoïques, du moins semble-t-elle une condition indispensable pour qu'il en ait la possibilité. C'est une pensée semblable qu'exprime Bamberger (¹) lorsqu'il attribue aux radicaux méthylènes acides une aptitude générale à la copulation diazoïque, idée qui, visiblement, paraît aussi avoir dirigé certaines des recherches mentionnées plus haut; parmi les composés sur lesquels elles ont porté, un grand nombre contient, en effet, de ces groupes méthyléniques.

L'acidité d'un semblable résidu, habituellement neutre, est la conséquence de sa juxtaposition à un ou plusieurs groupements électronégatifs : azotyle, carbonyle, carboxéthyle, cyanogène; les dérivés cyanés ont été étudiés en ce sens, particulièrement dans les laboratoires français.

Or, il existe toute une série de composés dans lesquels un radical non seulement neutre, mais communément basique, devient acide par le voisinage d'un groupe cyanogène ou nitrile: ce sont les monocyanamides des amines primaires, dont la nature électronégative ressort avec netteté de la stabilité des sels qu'elles donnent avec les bases. Cette nature y est beaucoup plus accentuée que dans la généralité des autres amides monoatomiques.

Aussi, bien que les amides ne possèdent aucune propriété semblable, ces cyanamides m'ont semblé devoir se prêter, comme les dérivés méthyléniques cyanés acides, à des unions avec les composés diazoïques. L'objet du présent travail a été de contrôler l'exactitude de cette supposition.

De fait, si les diazoïques ne montrent aucune tendance, comme il le fut constaté, à se souder soit à la cyanamide, soit aux cyanamides primaires aliphatiques, ils agissent au contraire fort nettement sur celles dont les substitutions appartiennent à la série benzénique ou naphtalé-

(¹) *J. f. prakt. Chem.*, t. CLXXII, p. 199.

nique. Ils engendrent ainsi des corps azocyanamidés et diazocyanamidés, amides cyaniques d'azoamidés et diazoamidés connus. Les dernières de ces combinaisons sont instables au point de n'avoir pu être isolées : leur nature ne se reconnaît qu'à leurs produits de destruction. Mais les premières sont plus maniables, et j'ai réussi sans peine à en déterminer la structure et les propriétés.

Pour généraliser et étendre ces recherches, il ne m'a pas paru qu'il fût utile d'abord de multiplier les essais avec de nombreux diazoïques différents, tous réagissant dans le même sens. Il y avait, au contraire, un intérêt évident à varier la nature des cyanamides copulées, même en se bornant à celles de fonction simple, ou ne contenant dans leur molécule aucun groupement susceptible d'une action parasite sur les diazoïques.

Mais le nombre des cyanamides simples de la série aromatique était des plus restreints jusqu'au moment de ces recherches : on ne connaissait que la phényl, les tolyl, les naphtyl, la métaxylyl et deux éthoxyphénylcyanamides, avec l'acide métacyanamidobenzoïque. Pour apporter un peu de variété dans ces expériences, il a donc fallu d'abord obtenir quelques autres représentants de cette famille et c'a été le premier but poursuivi dans cette étude.

Aussi ce Mémoire comprend-il, dans une première Partie, un exposé des méthodes de préparation adoptées pour y parvenir et la description des nouveaux composés qui furent isolés. Dans une seconde Partie, ont été étudiées quelques nouvelles propriétés générales des cyanamides aromatiques; mais leur pouvoir de fixer les diazoïques, en raison du grand nombre de corps nouveaux qu'il a permis de préparer, a dû faire l'objet d'un examen spécial, dont les résultats ont été consignés enfin dans une troisième division.

Avant d'entrer dans le détail de ces recherches je me

fais un devoir d'offrir à mon maître, M. le professeur Léo Vignon, l'hommage de ma bien vive reconnaissance, pour l'intérêt affectueux qu'il m'a constamment montré en toutes circonstances. Au cours de ces essais surtout, son appui, ses conseils et ses encouragements ont été pour moi du plus haut prix. Il me permettra de lui en adresser ici mes sincères remercîments et en même temps de l'assurer que je sens bien nettement à quel point je suis redevable envers lui.

Que M. le professeur Haller daigne agréer l'expression de ma profonde gratitude pour son accueil si bienveillant et pour les précieuses indications qu'il a bien voulu me donner en vue de l'achèvement de ce travail.

Enfin, je ne puis omettre de remercier à cette place mon jeune camarade M. Maugé, préparateur à l'École de Chimie de Lyon, pour l'aide dévouée et efficace qu'il m'a prêtée durant des expériences qui mirent si souvent sa patience à l'épreuve.

PREMIÈRE PARTIE.

PRÉPARATION DES CYANAMIDES AROMATIQUES MONOATOMIQUES.

PRÉLIMINAIRES.

Définition et propriétés des cyanamides. — La cyanamide résulte du remplacement d'un atome d'hydrogène dans la molécule de l'ammoniaque par le groupe nitrile ou cyanogène. Les cyanamides monosubstituées dérivent de la même façon des monamines primaires :

$$NH^3 \rightarrow NH^2.CN, \qquad R.NH^2 \rightarrow R.NH.CN.$$

A un autre point de vue, elles peuvent être considérées comme les amides de l'acide cyanique et des diverses

amines :

$$NH^3, HOCN \rightarrow H^2O, NH^2CN,$$
$$R.NH^2, HOCN \rightarrow H^2O, R.NH.CN.$$

Ce sont des corps à la fois légèrement basiques et acides; ils s'unissent aux acides en sels définis, mais peu stables [1]; inversement on connaît aussi des sels formés par leur combinaison aux bases, dans lesquels leur hydrogène cyanamique est remplacé par un atome métallique. Ce caractère acide est plus accentué que le caractère basique : certains rougissent le tournesol; les solutions aqueuses de leurs sels alcalins, bien que fortement hydrolysées [2], contiennent encore des sels véritables et des ions de cyanamides. Ces sels, desséchés, peuvent subir d'assez fortes élévations de température sans en souffrir de modification. Au contraire, à l'état de liberté, les cyanamides sont très sensibles à l'action de la chaleur, et c'est un de leurs caractères communs. Chauffées quelque temps à des températures relativement basses, elles se polymérisent en triplant leur molécule et passent à l'état d'isomélamines [3] :

$$3\,R - NH - CN = NH = C\begin{matrix} \diagup R - N - C = NH, \\ \\ \diagdown R - N - C = NH. \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \diagdown \\ N - R, \\ \diagup \end{matrix}$$

Aussi, pour en déterminer le point de fusion, faut-il bien souvent opérer comme le recommande M. Maquenne [4] par chauffage très brusque, en les projetant par petites parcelles sur une surface conductrice dont on

(1) Mulder et Smit, *Ber.*, t. VII, p. 1634; Feuerlein, *Ber.*, t. XII, p. 1602; Hofmann, *Ber.*, t. XVIII, p. 3222; Cloez et Cahours, *Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 354, et *Liebig's Ann.*, t. XC, p. 91; Drechsel, *J. f. prakt. Chem.*, 2e série, t. XI, p. 284.

(2) Hantsch et Osswald, *Ber.*, t. XXXII, p. 650.

(3) Cloez et Cannizzaro, *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 62; Hofmann, *Ber.*, t. II, p. 602; t. III, p. 264; t. XVIII, R, p. 3227; Claeson, *Ber.*, t. XVIII, R, p. 499.

(4) *Bull.*, t. XXXI, p. 471.

élève graduellement la température; pour certaines, en effet, un échauffement progressif occasionne une pareille condensation avant qu'elles aient fondu et trouble l'observation de cette constante.

Elles sont aussi très sensibles à certains agents d'hydratation. Les acides, même étendus, y déterminent avec la plus grande facilité la fixation de molécule d'eau et les amènent à l'état d'urée monosubstituée ([1]) :

$$R - NH - CN + H^2O = R - NH - CO - NH^2.$$

Une addition de même nature s'observe lorsqu'on fait agir sur elles l'acide sulfhydrique; elles s'y combinent en donnant des thiourées ([2]):

$$R - NH - CN + H^2S = R - NH - CS - NH^2.$$

C'est encore une réaction analogue qui se déroule entre les cyanamides et les chlorhydrates des amines ou de l'ammoniaque : l'union directe de ces molécules produit les sels des guanidines substituées, et c'est là une méthode générale de préparation de ces dernières ([3]) :

$$R - NH - CN + R_1 - NH^2 = R - NH - \underset{\diagdown\!\diagdown NH}{C} - NH - R_1.$$

Elles sont capables aussi de fixer les alcools, comme elles l'ont fait de l'eau, lorsqu'on sature d'acide chlorhydrique sec leurs diverses solutions alcooliques et donnent ainsi des éthers d'isourées ([4]) :

$$R - NH - C \equiv N + C^2H^5.OH = R - NH - C \begin{cases} O - C^2H^5 \\ NH \end{cases}.$$

([1]) Reynold, *Ber.*, t. II, p. 44; Baumann, *Ber.*, t. VI, p. 1371; Hofmann, *Ber.*, t. XVIII, p. 3220; Claeson, *Ber.*, t. XVIII, R, p. 499.

([2]) Baumann, *Ber.*, t. VI, p. 1371; Weith, *Ber.*, t. IX, p. 820; Wallach, *Ber.*, t. XXXII, p. 1871; Heller et Bauer, *J. f. prakt. Chem.*, 2e série, t. LXV, p. 365.

([3]) Cloez et Cahours, *Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 354, et *Liebig's Ann.*, t. XC, p. 91; Feuerlein, *Ber.*, t. XII, p. 1602; Heller et Bauer, *loc. cit.*

([4]) Stieglitz et Mac-Kee, *Ber.*, t. XXXII, p. 1494; Mac-Kee, *Ame-*

A ces propriétés, dues au caractère non saturé du groupement nitrile, il faut joindre celles qui dérivent de la mobilité de l'hydrogène voisin. Les cyanamides donnent facilement et directement des dérivés acylés ou alcoylés et l'on connaît en grand nombre des acétyl, benzoyl, méthyl, éthyl-cyanamides (¹) sur lesquelles il n'y a pas lieu d'insister.

Méthodes de préparation des cyanamides aromatiques.

La préparation des cyanamides aromatiques peut se réaliser par les deux méthodes de Cloez et Cannizzaro et d'Hofmann, qui permettent, du reste, aussi l'obtention des cyanamides aliphatiques. Les modes opératoires de Voltmer et de Heller et Bauer se rattachent à cette dernière et, du reste, sont dénués de caractère pratique.

Méthode de Cloez et Cannizzaro. — La méthode la plus directe, celle de Cloez et Cannizzaro (²), appliquée par Cloez et Cahours (³) à la préparation de la phénylcyanamide, consiste à faire agir le chlorure de cyanogène, en solution éthérée ou sous forme de courant gazeux, sur 2 molécules de la base dissoute dans l'éther. Ainsi, avec l'aniline, se passe la réaction

$$2(C^6H^5-NH^2)+CN-Cl=C^6H^5-NH-CN+C^6H^5-NH^2,HCl.$$

Une moitié seulement est attaquée et se cyane; la seconde moitié se combine à l'acide chlorhydrique formé et précipite en chlorhydrate solide. Après filtration de

---

rican chem. Journal, t. XXXVI, p. 208; *Central Bl.*, 1906, 2ᵉ vol., p. 1046.

(¹) DRECHSEL, *J. f. prakt. Chem.*, 2ᵉ série, t. XI, p. 284; HELLER et BAUER, *loc. cit.*; FROMM, *Ber.*, t. XXVIII, p. 1305; TRAUBE et WEDELSTŒDT, *Ber.*, t. XXXIII, p. 1383.

(²) *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 62; *Liebig's Ann.*, t. LXXVIII, p. 228.

(³) *Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 354; *Liebig's Ann.*, t. XC, p. 91.

celui-ci, la cyanamide reste comme résidu d'évaporation de la solution éthérée.

Mais dans des conditions presque semblables, par suite d'échauffement, ou en présence d'humidité, la réaction peut prendre une allure toute différente et conduire soit aux diphénylguanidines, soit aux monophénylurées; on peut donc toujours craindre de voir ces produits se former à côté de la cyanamide ([1]).

Pourtant, bien réglée, la méthode donne de bons résultats, si l'on passe sur cet inconvénient de n'utiliser que la moitié de l'amine mise en travail ([2]).

Elle fut étendue par Berlinerblau ([3]) à la préparation de deux cyanamidophénéthols et par Wallach ([4]) à celle de cyanamides disubstituées, enfin par Traube ([5]) à l'obtention d'un acide cyanamidobenzoïque.

Elle n'a guère subi de modification ou de perfectionnement depuis son origine : Traube opérait en milieu alcoolique; dans deux synthèses, Wallach s'est borné à substituer au chlorure le bromure de cyanogène, incidemment mentionné déjà par Cloez et Cannizzaro.

Méthode d'Hofmann. — Au contraire, la méthode d'Hofmann a reçu des améliorations notables et a fait l'objet de nombreux travaux, sans doute parce qu'elle permet une transformation totale de l'amine, au moins théoriquement.

En principe, c'est une désulfuration ou désulfhydratation des thiourées par l'action d'oxydes métalliques. Ces thiourées, en général, résultent de la simple transposition du sulfocyanate de la base dans une opération prélimi-

---

([1]) Hofmann, *Jahresberichte*, 1847-1848, p. 659; 1849, p. 352. *Liebig's Ann.*, t. LIII, p. 57; t. LVII, p. 265; t. LXVII, p. 131, 156; t. LXX, p. 129-137. *Chem. Society*, t. II, p. 36.

([2]) Cet inconvénient ne se montre pas dans le cas étudié par Traube.

([3]) *J. für. prakt. Chem.*, 2e série, t. XXX, p. 97-115.

([4]) *Ber.*, t. XXXII, p. 1872.

([5]) *Ber.*, t. XV, p. 210.

naire :

$$R - NH^2, CSNH = R - NH - CS - NH^2,$$
$$R - NH - CS - NH^2 + MO = R - NH - CN + MS + H^2O.$$

Hofmann [1] indiquait les oxydes de mercure, de plomb ou d'argent comme très appropriés à un tel rôle; il les introduisait dans la solution alcoolique ou aqueuse froide de la sulfourée; la cyanamide prenait assez rapidement naissance; elle restait dissoute et l'évaporation du dissolvant permettait de l'isoler. Cette évaporation était le point délicat de la méthode; Traube [2] a montré qu'en présence de thiourée absolument pure, les oxydes restent inactifs et qu'ils n'en opèrent la décomposition que si elle est mélangée à d'autres corps, par exemple à du sulfocyanure en excès. Ces impuretés accompagnent la cyanamide dans la solution et peuvent, durant l'élimination du dissolvant, causer des polymérisations ou des hydratations, phénomènes qu'un chauffage modéré mais un peu prolongé peut aussi provoquer. Aussi ce procédé fut-il supplanté par celui de Rathke [3] et de Feuerlein [4], adopté bientôt après par Hofmann [5], où l'action de l'oxyde est pratiquée sur la solution alcaline chaude de la thiourée. La litharge resta le seul désulfurant en usage, comme étant le seul de ceux précédemment employés qui fût soluble dans les alcalis. Après séparation du sulfure de plomb et refroidissement, on précipitait par l'acide acétique la cyanamide restée dissoute.

Enfin Berger [6], pour éviter d'employer un excès notable d'oxyde de plomb, ainsi qu'il était nécessaire sui-

---

(1) *Ber.*, t. II, p. 602; t. III, p. 264.
(2) Au moins pour l'oxyde de mercure (*Ber.*, t. XVIII, p. 461).
(3) *Ber.*, t. XII, p. 772.
(4) *Ber.*, t. XII, p. 1602.
(5) *Ber.*, t. XVIII, p. 3220.
(6) *Monatshefte f. Ch.*, t. V, p. 217.

vant le mode précédent, imagina de le former dans la liqueur même, en y versant lentement et en quantités calculées de l'acétate de plomb neutre, jusqu'à ce que la teinte jaune eût disparu. Le sulfure de plomb éliminé, il sépare la cyanamide par l'acide acétique. Les produits obtenus ainsi sont fort purs et les rendements très bons, puisqu'ils s'élèvent jusqu'à 80 pour 100 (1).

Procédé de Voltmer. — Plus récemment Voltmer (2) prépara par une voie détournée quelques cyanamides aromatiques, parmi lesquelles deux nouvelles, l'orthotolyl et l'α-naphtylcyanamides.

Il mélange à une solution alcoolique d'hydroxylamine le sulfocyanate aromatique convenable et laisse la réaction se déclarer, tout en modérant sa vivacité par refroidissement; il l'achève par un court chauffage à l'ébullition, sépare le soufre libéré, puis mêle de l'eau et épuise à l'éther. En agitant cet éther avec de la potasse concentrée, il en retire la cyanamide à l'état de sel de potassium dissous, et la précipite enfin par l'acide acétique ; l'urée qui a pu prendre naissance reste dans la couche éthérée.

Dans une première phase, il s'est formé une hydroxythiourée, d'après l'équation

$$R - N = C = S + NH^2 - OH = R - NH - CS - NH - OH,$$

et celle-ci s'est détruite ensuite en soufre et cyanamide

$$R - NH - CS - NH - OH = R - NH - CN + H^2O + S.$$

L'hydroxythiourée qui serait le premier stade de cette transformation a été d'ailleurs isolée ; elle se dédouble par simple ébullition suivant la seconde de ces équations,

(1) On ne peut considérer comme un moyen de désulfuration pratique l'emploi du chlorure de benzyle indiqué par FROMM (*Ber.*, t. XXVIII, p. 1305).

(2) *Ber.*, t. XXIV, p. 379, et *Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf die Senföle* (*Inaugural Dissertation*, Berlin, 1889).

et c'est même en prenant soin d'isoler d'abord l'α-naphtylhydroxythiourée que Voltmer a réussi la préparation de l'α-naphtylcyanamide.

L'auteur ne fait point ici mention des rendements qu'il a obtenus, mais il insiste sur la délicatesse du procédé, et il est permis de supposer qu'ils sont restés assez faibles, d'après ce qu'on sait de la sensibilité des cyanamides aux divers réactifs. De fait, dans un essai conduit aussi rigoureusement que possible suivant les prescriptions de ce savant, on est parvenu, en partant de 20^g de sulfocyanate de phényle, à isoler seulement 3^g de phénylcyanamide.

Procédé de Gustav Heller et Wilhelm Bauer. — Le même défaut peut être reproché à la méthode de MM. G. Heller et W. Bauer [1]. Les cyanamides y proviennent encore d'un dérivé sulfuré des amines. Hlasiwetz et Kachler [2], puis Losanitsch [3] avaient préparé, par la condensation du sulfure de carbone avec les amines aromatiques en présence de l'ammoniaque, des dithiocarbamates monosubstitués ; ces corps, digérés longuement en solution ammoniaco-potassique avec du carbonate de plomb, puis chauffés jusque vers 60°, perdent les éléments de l'hydrogène sulfuré et sont ramenés à l'état de cyanamides :

$$R - NH - CS - S - NH^4 = 2H^2S + R - NH - CN.$$

Celles-ci restent dissoutes dans l'alcali. La réaction achevée, elles en sont séparées par l'acide acétique sans excès.

En réalité, cette méthode se rapproche beaucoup de celle d'Hofmann ; comme cette dernière, dans ses formes

(1) *Chemisches Centralblatt*, 6e série, t. I, 1902, p. 1328 ; *J. für prakt. Ch.*, 2e série, t. LXV, p. 365.
(2) *Liebig's Ann.*, t. CLXVI, p. 142.
(3) *Ber.*, t. XXIV, p. 3021.

récentes, elle est basée sur une désulfuration en liqueur alcaline, opérée par un composé de plomb solide; et, mieux encore, les auteurs ont établi qu'un premier terme de la transformation du thiocarbonate est la thiourée elle-même; il leur suffit de modifier de façon très minime leur mode opératoire ([1]) pour arriver à isoler celle-ci et réaliser la réaction

$$R - NH - CS - S - NH^4 = H^2S + R - NH - CS - NH^2.$$

Mais cette première phase de la décomposition s'accompagne souvent de l'apparition de sulfocyanates aromatiques; il naît, en outre, des thiourées disubstituées ou des urées; tous ces corps, formés aux dépens des réactifs, sont toujours abondants et quelquefois prédominent de beaucoup sur le produit visé. De la sorte, on n'arrive guère à faire passer à l'état de cyanamide que 40 pour 100 au plus ([2]) et souvent à peine 20 pour 100 de l'amine qui a servi de point de départ.

Choix des méthodes. — La faiblesse des rendements atteints par ces deux dernières méthodes, même pour les cyanamides les plus simples, et la complexité des réactions sur lesquelles elles sont fondées m'ont déterminé à les rejeter; j'ai employé uniquement, comme mode d'obtention des cyanamides, les deux méthodes plus anciennes, dont les résultats sont à ce point de vue pratique bien supérieurs : je veux dire la désulfuration des thiourées monosubstituées par les oxydes métalliques, et la cyanuration directe des amines par un dérivé halogéné du cyanogène.

Un autre avantage qu'elles offrent est d'utiliser comme point de départ des produits communs ou très faciles à préparer; enfin, comme les opérations n'en sont pas

([1]) Ils opèrent pour cela en liqueur neutre avec le carbonate de plomb strictement nécessaire et à chaud.

([2]) Dans le seul cas de l'α-naphtylcyanamide.

d'une conduite minutieuse et s'achèvent en une seule phase, les chances de formation de produits secondaires en sont diminuées, et cela évite des purifications et des pertes de matière.

En appliquant tantôt l'une tantôt l'autre, mais avec des modifications suggérées par les circonstances et les nécessités de chaque cas particulier, j'ai procédé à la préparation des diverses cyanamides ; le succès n'a pas été égal pour toutes; les rendements, satisfaisants en général, sont restés très inférieurs dans quelques cas, en dépit de changements sensibles dans les conditions expérimentales ; parfois, les réactions prennent une allure inattendue et il a fallu les étudier de près dans leur mécanisme et leurs produits pour remédier dans la mesure du possible aux anomalies constatées.

Modifications apportées. — I. La cyanuration directe des amines paraît le procédé le plus expéditif et le plus simple. Tel que l'ont décrit Cloez, Cannizzaro et Cahours (1), il présente toutefois le désavantage signalé plus haut, et que Berger (2) fait déjà ressortir, de restituer intacte à la fin de l'opération la moitié de l'amine, qui se sépare sous la forme de chlorhydrate.

Mais une légère innovation m'a permis d'échapper à cet inconvénient et de parvenir à une transformation à peu près intégrale de ces bases.

Malgré l'observation d'Hofmann, j'ai eu l'idée d'effectuer cette cyanuration non plus sur leur solution éthérée, mais aqueuse ou hydroalcoolique, ou même sur la base solide en suspension dans l'eau, au contact d'un bicarbonate alcalin et par le bromure de cyanogène (3) ; ce der-

(1) *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 62, et t. XXXVIII, p. 354.

(2) *Monatshefte f. Chemie*, t. V, p. 217.

(3) L'emploi du bromure de cyanogène avait été signalé comme possible, après Bineau, par Cloez et Cannizzaro ; mais, depuis, il semble qu'aucun auteur ne l'a utilisé pour la préparation des cyanamides monoatomiques, sauf tout récemment Fritz Baum (*Ber.*, février 1908).

nier a été préféré au chlorure comme plus maniable, plus stable en présence d'eau et d'alcali et moins volatil. Moyennant ces faibles changements, la réaction atteint toute la masse de l'amine et presque toujours on n'en retrouve plus que des traces, l'opération terminée; en outre, on peut l'activer, lorsque cela est utile, par un chauffage relativement énergique. L'efficacité supérieure du réactif cyanurant dans ces conditions s'explique sans peine; le chlorhydrate de la base, qui se sépare de la solution éthérée de Cloez, n'est pas attaquable par les combinaisons halogénées du cyanogène; en solution aqueuse, au contraire, dès qu'il s'est formé, il s'hydrolyse et, de la sorte, une partie de sa base est constamment libre et capable d'être attaquée, tandis que l'acide séparé disparaît en saturant l'alcali du bicarbonate. Par suite de cette disparition, l'hydrolyse atteint peu à peu toute la masse du sel de l'amine, et celle-ci peut être ainsi totalement transformée.

II. Cependant, lorsque les thiourées sont d'obtention peu compliquée, pour les premières cyanamides de la série benzénique, j'adopte la méthode de désulfuration des urées sulfurées; par cyanuration directe, à côté de la cyanamide, il prend naissance presque constamment de petites quantités de produits accessoires, guanidines [1], urées [2] ou peut-être mélamines, qui la rendent visqueuse, gênent sa cristallisation et qu'on ne parvient à en séparer qu'après plusieurs purifications successives, d'où des pertes et un abaissement du rendement final; de plus, une petite part d'amine échappe presque toujours à l'atteinte du bromure de cyanogène, et ainsi on n'évite

(1) Hofmann (*Liebig's Ann.*, t. LXVII, p. 131), par l'action du chlorure ou bromure de cyanogène sur l'aniline sèche, isola la diphénylguanidine.

(2) Hofmann (*Liebig's Ann.*, t. LXX, p. 129), par ces mêmes réactifs humides, obtint la monophénylène.

pas complètement les critiques adressées à la méthode de Cloez.

Les procédés basés sur la désulfuration sont plus satisfaisants à ce double point de vue. Parmi eux, le plus récent et le plus pratique est celui de Berger. C'est celui que j'emprunte, mais en y apportant une petite variante; à l'oxyde de plomb naissant qu'il emploie comme agent désulfurant, je substitue l'oxyde de cuivre, qui est insoluble dans les lessives alcalines, ne peut passer par suite en solution dans celles-ci avec la cyanamide, et ainsi ne précipite pas avec elle lorsqu'on acidule la liqueur; en outre, le sulfure est plus divisé et moins pâteux que celui de plomb, et ne rend pas comme lui l'ébullition difficile.

Avec ce réactif, il est vrai, il n'est pas aussi facile qu'avec le sel de plomb de juger de la fin de l'opération, l'oxyde de cuivre étant noir comme le sulfure; mais il n'y a pas de désavantage à en employer un excès, et l'on peut suivre la disparition de la thiourée, en examinant de temps à autre si la liqueur noircit l'oxyde de plomb ou de mercure.

J'indiquerai dans les Chapitres suivants, avec plus de détail pour l'une et l'autre de ces méthodes, le mode opératoire suivi.

CHAPITRE I.

Cyanamides simples.

C'est par la seconde des deux méthodes choisies que j'ai préparé la plupart des cyanamides aromatiques monosubstituées simples.

Comme exemple de la marche suivie dans ces opérations, je décrirai la préparation de la métatolylcyanamide.

MÉTATOLYLCYANAMIDE. — Pour l'obtenir, 50^g de métatolylthiourée, représentant une molécule, sont jetés

dans 750$^{cm^3}$ d'une lessive de potasse caustique à 10 pour 100, à l'ébullition; ils s'y dissolvent en lui donnant une coloration brune d'intensité moyenne. Sans interrompre le chauffage, j'y introduis par petites portions 50^{g} de sulfate de cuivre cristallisé, soit aussi une molécule, en dissolution dans 500$^{cm^3}$ d'eau bouillante; un dépôt noir, oxyde et sulfure, se forme de suite; l'addition achevée, il faut maintenir quelque temps la température en agitant, jusqu'à ce que le liquide alcalin chaud ne brunisse plus par quelques gouttes d'acétate de plomb; en général, de 10 à 15 minutes seulement suffisent pour atteindre ce point. Berger signale qu'un autre indice de la fin de la transformation est la disparition de la coloration brune qu'ont les solutions alcalines des thiourées; mais il ne m'a jamais semblé que la différence des teintes offertes par les liqueurs au début et à l'issue de la réaction fût assez marquée pour qu'on pût régler sur son observation la conduite de l'opération.

La désulfuration achevée, je sépare par filtration le sulfure de cuivre formé et l'oxyde en surplus, les lave à plusieurs reprises à l'eau bouillante, jusqu'à ce que celle-ci ne se trouble plus par neutralisation avec un acide. Enfin, après refroidissement complet, je sature la potasse contenue dans le liquide par l'acide acétique dilué; il est bon de ne point additionner celui-ci d'un seul coup, mais d'en verser d'abord, jusqu'à l'apparition d'un louche persistant, et de filtrer à ce moment; on continue ensuite la saturation. Je prends soin de refroidir en même temps par de la glace pilée, précaution qui peut être omise pour les autres cyanamides, mais qui s'impose ici en raison du bas point de fusion de la métatolylcyanamide. Celle-ci se sépare en petites gouttes huileuses qui se solidifient presque de suite en lamelles incolores aplaties, un peu allongées et brillantes. Comme le recommande Berger, il faut éviter un excès d'acide.

Les eaux mères éliminées, le produit, après essorage, se trouve dans un état de pureté suffisant; au besoin une redissolution dans la potasse, une agitation du liquide avec un peu de noir animal, suivies d'une nouvelle précipitation par l'acide acétique, éliminent les quelques impuretés qu'il a pu entraîner; 45^g environ en furent recueillis.

Ce corps a été déjà décrit par Heller et Bauer ([1]). Aux propriétés qu'ils ont constatées, j'ajouterai simplement que son point de fusion est de 27°; elle se présente en lamelles incolores brillantes un peu allongées et aplaties, s'agglomérant facilement en paillettes. Comme ces auteurs l'ont observé, sous cette forme elle contient de l'eau de cristallisation, qu'elle perd très facilement à l'air à la température ordinaire, en se liquéfiant; mais elle la reprend, en recouvrant son aspect cristallin, au contact de l'eau froide. Cet hydrate semble posséder une demi-molécule d'eau par molécule de cyanamide; il répondrait à la formule

$$2(C^7H^7 - NH - CN) + H^2O,$$

tout à fait comparable à celle qu'assigne Hofmann aux cristaux hydratés de phénylcyanamide ([2])

$$2(C^6H^5 - NH - CN) + H^2O.$$

La proportion d'eau est, en effet, d'environ 6,5 pour 100; mais il est difficile de la déterminer avec précision. Lorsqu'on abandonne le produit bien essoré à l'air, pour qu'il élimine l'humidité qu'il a retenue, il est très délicat de saisir le moment exact où toute l'eau d'interposition a disparu, sans que l'hydrate se soit encore décomposé. Ce moment paraît marqué par une légère modification dans

([1]) *Loc. cit.* Ces auteurs ne donnent pas le point de fusion, ni la composition de l'hydrate.
([2]) *Ber.*, t. XVIII, p. 3220.

l'apparence des lamelles, qui se ternissent, perdent leur éclat et montrent en quelques points des gouttelettes huileuses. En pesant alors une partie de ces cristaux, puis en les abandonnant dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'ils ne perdent plus de poids, on a pu évaluer approximativement, d'après la perte subie, leur degré d'hydratation.

Essai de dessiccation.

	I.	II.
Matière hydratée.......	$0^g,3272$	$0^g,2981$
Perte de poids.........	$0^g,0199$	$0^g,0204$
H^2O pour 100..........	6,08	6,83

Calculé pour $[2(C^8H^8N^2) + H^2O]$: H^2O pour 100.. 6,38

Comme on le voit, les résultats sont assez divergents; il en est de même si l'on essaye d'observer le début de la déshydratation en suivant la vitesse de dessiccation.

Anhydre, le métatolylcyanamide est le liquide très visqueux, à peu près incolore, qu'on a déjà décrit [1], très soluble dans les alcalis, l'alcool ou l'acétone, assez dans l'eau, moins dans l'éther, le benzène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. Soumise à l'analyse, elle a fourni le résultat suivant :

Analyse. — Matière : $0^g,2275$. Volume d'azote : $41^{cm^3},6$. Pression : 746^{mm}. Température : 15°.

Azote pour 100	21,00
» calculé pour $C^8H^8N^2$...	21,21

(1) Un des échantillons ainsi déshydratés s'est pris en une masse cristalline d'aiguilles blanc grisâtre fondant à 33° qui, à l'analyse, d'après sa transformation en métatolylurée par l'acide chlorhydrique et sa solubilité dans les alcalis, d'où elle reprécipitait à l'état d'hydrate fondant à 27°, semblait être de la métatolylcyanamide. Mais il n'a pas été possible de reproduire cette cristallisation.

D'autre part, portée à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique, elle s'est hydratée comme on sait, et a livré de la métatolylurée, fusible à 142° (1); elle a donné aussi le dérivé benzoylé connu fusible à 69° (2).

J'ai préparé de même la phényl, les tolyl, ortho, méta et para, la métaxylyl et la pseudocumidylcyanamides.

Pour les termes supérieurs de cette série et dans la série naphtalénique, j'ai pu, sans inconvénient, revenir à la voie moins détournée de la cyanuration directe, qui n'a pas alors les désavantages observés dans la préparation des premiers homologues.

Les produits obtenus sont purs et les rendements assez bons. C'est ce procédé que j'ai employé d'abord pour préparer la pseudocumidylcyanamide, qui n'avait pas encore été isolée.

PSEUDOCUMIDYLCYANAMIDE (1, 2, 4 *triméthylphényl 5 cyanamide*). — Pour cela, 13g de pseudocumidine bien pulvérisés (3) furent mis en suspension dans 750cm³ d'eau où étaient déjà dissous 8g,5 de bicarbonate de soude, puis additionnés d'une solution aqueuse de 12g de bromure de cyanogène. Une manipulation facile, décrite en 1896 par Scholl (4), fournit ce réactif. Il suffit de placer dans un ballon du brome, qu'on recouvre d'un peu d'eau froide et de glace pilée, et d'y laisser tomber goutte à goutte, en évitant tout échauffement, une dissolution à 40 pour 100 de cyanure de potassium. La réaction est vive et s'accompagne au début, à la chute de chaque goutte, d'un sifflement qui en manifeste l'intensité. On interrompt l'addition lorsque le contenu du ballon est complètement décoloré. S'il se dépose des cristaux de la combinaison que donne le bromure de cyanogène avec le

(1) COSACK, *Ber.*, t. XII, p. 1450; *Ber.*, t. XIV, p. 1090.

(2) HELLER et BAUER, *J. f. prakt. Chem.*, t. LXV, p. 365.

(3) Pour diviser finement la base on peut la dissoudre dans l'alcool et la précipiter par un grand excès d'eau.

(4) *Ber.*, t. XXIX, p. 1823.

bromure de potassium, chose fréquente et qu'a déjà remarquée Scholl, un peu d'eau les redissout.

Après le mélange, l'amine devint d'abord pâteuse, puis, après 2 ou 3 heures, reprit sa dureté, tandis que le bromure de cyanogène disparaissait et que le dégagement d'acide carbonique, d'abord rapide, se ralentissait. On voyait nettement le gaz se former à la surface des grains de la base; leur teinte s'éclaircissait. Après 36 ou 48 heures d'agitation et de contact, le liquide a perdu son odeur, les bulles ont cessé de se montrer; enfin, un échantillon prélevé sur la matière solide est devenu à peu près entièrement soluble dans la potasse caustique. La masse en suspension fut alors séparée de la liqueur par le filtre et reprise par 600^{cm^3} de potasse chaude à 1 pour 100, où elle se dissolvait presque entièrement. Un résidu d'environ 3^g était constitué par de la cumidine et un corps moins soluble dans le chloroforme, fusible à 237°, qui fut identifié à l'urée décrite plus loin.

La solution recueillie était peu colorée; lorsque dans quelques opérations la teinte en était trop foncée, un passage sur 20^g ou 30^g de noir animal suffisait à la purifier. Saturée enfin par $6^g,5$ d'acide acétique étendu, elle déposa 12^g à 13^g de petits cristaux incolores qui furent redissous dans 120^{cm^3} à 150^{cm^3} d'alcool bouillant et abandonnés au refroidissement.

Cette cyanamide cristallise alors en prismes anhydres incolores, plats, durs et épais, assez solubles dans l'acétone et l'alcool, peu dans l'éther, le chloroforme et le tétachlorure de carbone, à peu près insolubles dans l'eau; elle fond à 126°. Très soluble comme toutes les cyanamides dans une molécule d'alcali étendu, elle ne l'est pas ou l'est peu dans les acides dilués. L'analyse autorise à lui attribuer la formule

$$\begin{matrix} \overset{(1)}{CH^3} \\ \underset{(2)}{CH^3} \end{matrix} \!\!> C^6H^2 < \!\! \begin{matrix} \overset{(4)}{CH^3} \\ \underset{(5)}{NH} - CN \end{matrix}.$$

Analyse. — Matière : $0^{g},2475$. Volume d'azote : $36^{cm^3},9$. Pression : 762^{mm}. Température : 15°.

Azote pour 100	17,50
» calculé pour $C^{10}H^{12}N^2$..	17,50

Elle présente aussi la tendance à s'hydrater que possèdent les diverses cyanamides. On parvient à la faire passer à l'état de *pseudocumidylurée*, comme la métatolyl, par une simple ébullition un peu prolongée en présence d'acide chlorhydrique dilué. Ainsi, j'en mis 5^{g} en solution dans 100^{g} d'alcool, auxquels avaient été mêlés 20^{cm^3} d'acide chlorhydrique, et maintins le tout au bain-marie 20 minutes, puis j'évaporai presque entièrement le solvant. Après avoir ajouté de l'eau, ce qui précipite l'urée formée, je la recueillis sur filtre et la fis cristalliser dans l'alcool bouillant. Elle s'en dépose en aiguilles incolores brillantes, très aplaties et s'assemblant facilement en écailles, fondant à 237°. Leur poids était de 5^{g} encore.

Insolubles dans l'eau, dans les acides et les alcalis faibles, et à peu près insolubles dans le benzène ou le chloroforme, elles se dissolvent dans l'alcool, mais moins abondamment que la cyanamide.

Leur formule doit être

$$\begin{matrix} \overset{(1)}{CH^3} \searrow & & \overset{(4)}{\nearrow} CH^3 \\ & C^6H^2 & \\ \underset{(2)}{CH^3} \nearrow & & \underset{(5)}{\searrow} NH - CO - NH^2 \end{matrix}$$

Analyse. — Matière : $0^{g},1936$. Volume d'azote : $25^{cm^3},6$. Pression : 764^{mm}. Température : 15°.

Azote pour 100	15,57
» calculé pour $C^{10}H^{14}ON^2$...	15,73

Les propriétés de ce corps sont celles des urées phénylées. Par chauffage dans l'acide chlorhydrique, elle se détruit en ammoniaque, pseudocumidine et acide carbonique. Les chlorhydrates des deux bases se retrouvent

dans le résidu d'évaporation de la solution acide, où il est très facile de les reconnaître.

Mais sa nature est mieux établie encore, en répétant pour lui la synthèse classique des urées, à l'aide du cyanate de potasse et du chlorhydrate de la pseudocumidine. Le mélange des solutions aqueuses équimoléculaires de ces deux sels le dépose presque instantanément, en quantités à peu près théoriques, sous la forme cristalline. Une seule cristallisation le rend entièrement identique à celui qui provient de la cyanamide.

Dans la triméthylphénylcyanamide il est facile de remplacer l'hydrogène acide par un groupement benzoyle; il suffit de dissoudre par exemple, dans 30^{cm^3} de potasse à 10 pour 100, 8^g de ce corps, d'étendre un peu et d'ajouter en agitant le même poids de chlorure de benzoyle, c'est-à-dire un petit excès. Après 3 ou 4 heures d'agitation, on filtre le dépôt, le lave et le fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Il s'en sépare de longues et fines aiguilles incolores, solubles dans l'alcool, peu dans le benzène, le pétrole et l'éther, insolubles dans l'eau, dans les acides faibles, dans les alcalis; c'est la *triméthylphénylbenzoylcyanamide*

$$\begin{matrix} {}^{(1)}CH^3 \\ CH^3 \\ {}^{(2)} \end{matrix} \!\!> C^6H^2 < \!\! \begin{matrix} CH^3 \, {}^{(4)} \\ \underset{(5)}{N} < \begin{matrix} CO - C^6H^5 \\ CN \end{matrix} \end{matrix}.$$

Elle fond, comme beaucoup de ces dérivés acylés, beaucoup plus bas que le corps dont elle provient, à 94°.

Analyse. — Matière : $0^g,2010$. Volume d'azote : $19^{cm^3},3$.
Pression : 760^{mm}. Température : 20°.

Azote pour 100	10,98
» calculé pour $C^{17}H^{16}ON^2$	10,51

La métaxylylcyanamide, l'α et la β naphtylcyanamides sont obtenues de la même façon que la cumidylcyanamide, à partir des amines.

CHAPITRE II.

Cyanamides éthoxylées.

Deux cyanamides éthoxylées, l'ortho et la para, étaient déjà connues. Berlinerblau (1) les avait préparées en 1889, soit en cyanant en liqueur éthérée les bases par le chlorure de cyanogène, soit en désulfurant les thiourées en liqueur alcaline par l'oxyde de plomb. Je suivis pour les obtenir les mêmes méthodes, mais avec les modifications que j'ai notées plus haut; puis je cherchai à isoler leur isomère, la métaéthoxycyananilide, encore inconnue. La métaéthoxyphénylthiourée n'étant pas connue elle-même, je me bornai dans ce but à soumettre la base libre à l'action du bromure de cyanogène. Mais au lieu de s'attaquer régulièrement dans les conditions indiquées pour la pseudocumidine, comme les autres amidophénéthols, la métaéthoxyaniline n'est transformée qu'en partie et fournit abondamment des sous-produits gênants. Au contraire, les résultats sont excellents dès qu'on opère sur sa solution alcoolique.

Métaéthoxyphénylcyanamide. — En conséquence, 7^{g} de métaéthoxyaniline dissous dans 200^{cm^3} d'alcool sont additionnés de $5^{g},5$ de bicarbonate de potasse, puis de $5^{g},5$ de bromure de cyanogène, dissous chacun dans le moins d'eau possible. Le tout, laissé à la température du laboratoire jusqu'à ce que le liquide n'ait plus d'odeur piquante, c'est-à-dire 10 ou 12 heures, est additionné de 3^{g} de potasse caustique, puis l'alcool est évaporé au bain-marie sous pression légèrement réduite. Un peu d'une matière graisseuse, moins de 1^{g}, se sépare; on la filtre, c'est

(1) *J. für prakt. Chem.*, 2e série, t. XXX, p. 102.

pour la plus grande partie de la base intacte. La solution colorée en brun clair est passée enfin sur noir animal. On en précipite la cyanamide par de l'acide acétique étendu en très faible excès, après refroidissement énergique avec de la glace pilée.

Déjà assez pure, elle peut être purifiée encore par une redissolution dans la potasse, qu'on agite ensuite avec une petite quantité de benzène ; celui-ci se colore en jaune clair en absorbant de faibles masses d'un corps huileux, qui suivrait la cyanamide dans sa précipitation. Il suffit de neutraliser l'alcali par un acide étendu pour la faire déposer. Les cristaux essorés et séchés à l'air pèsent $6^{g},5$.

Ce sont des aiguilles prismatiques blanches ou à peine teintées en jaune, très solubles dans l'alcool, un peu dans l'eau, peu dans l'éther et le benzène. Elles fondent à 57°. Elles se dissolvent aisément dans les alcalis dilués, d'où les acides les reprécipitent ; elles se dissolvent aussi dans les acides concentrés, mais peu dans les acides étendus.

Leur composition correspond à la formule

$$C^2H^5-O-\underset{(1)}{C^6}\underset{(3)}{H^4}-NH-CN.$$

Analyse. — Matière : $0^{g},2414$. Volume d'azote : $36^{cm^3},5$. Pression : 774^{mm}. Température : 14°, 5.

Azote pour 100	....	17,37
»	calculé pour $C^9H^{10}ON^2$........	17,26

Par les acides, elle se transforme facilement en *méta-éthoxyphénylurée.* Il suffit d'ajouter à sa solution alcoolique de 7 à 8 pour 100 de l'eau jusqu'à trouble constant, puis 5 pour 100 d'acide chlorhydrique concentré et de faire bouillir 25 minutes au réfrigérant à reflux. Par refroidissement, il se dépose des aiguilles incolores aplaties, dont le point de fusion après une recristallisation dans l'alcool est de 112°. Le poids en atteint celui de la cyan-

amide ; elles sont bien formées de métaéthoxyphénylurée

$$C^2H^5 - O \underset{(1)}{-} C^6H^4 \underset{(3)}{-} NH - CO - NH^2.$$

Analyse. — Matière : 0^g,1856. Volume d'azote : 23$^{cm^3}$,7. Pression : 748^{mm}. Température : 15°.

Azote pour 100	15,25
» calculé pour $C^9H^{12}O^2N^2$........	15,55

Cette urée est insoluble aux acides, à peine soluble au benzène, à l'eau, à l'éther, assez à l'alcool ; elle a été reproduite, dans le but d'en établir la constitution, par le cyanate de potasse et le chlorhydrate de métaéthoxyaniline.

CHAPITRE III.

Cyanamides bromées.

Le procédé de cyanuration qui a fourni la métaéthoxyphénylcyanamide permet de se procurer aussi les phénylcyanamides bromées.

La précaution de mettre la base en dissolution dans l'alcool est encore ici indispensable. La para et surtout l'orthobromaniline, lorsqu'elles sont simplement en suspension dans l'eau, au contact du bromure de cyanogène, ne subissent qu'une attaque superficielle ; l'amine se retrouve presque en totalité dans le produit final. Le dérivé méta, au contraire, se laisse cyaner régulièrement dans l'eau ; mais il est cependant préférable de le faire réagir en milieu alcoolique. Enfin, même en solution, le chauffage est nécessaire pour transformer l'orthobromaniline en proportions utilisables.

Il ne pouvait être question, comme mode de préparation pratique, d'utiliser dans cette série la méthode de désulfuration des thiourées. Des trois bromophénylthiourées possibles une seule est connue, la para. Mais, pour

parvenir à celle-ci lorsque l'amine est la matière première, il faut d'abord former la dibromodiphénylthiourée suivant le procédé d'Otto ([1]), tirer de celle-ci, par l'action de l'anhydride phosphorique, le sulfocyanate de parabromophényle ([2]), et enfin faire agir sur celui-ci l'ammoniaque alcoolique ([3]).

Toutes ces réactions, même après les améliorations qu'ont apportées Dennstedt ([4]) à la première, Weith et Landolt ([5]) à la seconde, ou sont pénibles, ou donnent de faibles rendements, et l'on ne peut y voir une méthode réelle d'obtention.

ORTHOBROMOPHÉNYLCYANAMIDE. — Aussi, lorsqu'il fallut préparer l'orthobromophénylcyanamide, je cyanai l'orthobromaniline en opérant comme pour la métaéthoxyaniline, avec 6g,5 de bromure cyanogène et autant de bicarbonate de potasse pour 10g de base placés dans 200g d'alcool à 80 pour 100. Mais le liquide, au lieu d'être abandonné à froid, fut maintenu au bain-marie, un peu au-dessous de l'ébullition de l'alcool, pendant 35 minutes. La manipulation fut achevée sans variante.

La proportion de base non modifiée est bien plus importante ; elle est mêlée à un peu de son urée, dont la quantité augmente si le chauffage s'est trop prolongé ([6]).

La cyanamide subit la purification déjà indiquée, par agitation de sa solution alcaline avec du benzène ou du chloroforme, complétée par une filtration sur noir animal avant la précipitation. J'en recueillis 2g,6 seulement et ce très faible rendement ne put être dépassé.

Elle se présente en assez fines aiguilles incolores, bril-

([1]) *Ber.*, t. II, p. 411, par le sulfure de carbone et l'amine.
([2]) OTTO, *loc. cit.*
([3]) DENNSTEDT, *Ber.*, t. XIII, p. 231.
([4]) DENNSTEDT, *loc. cit.*
([5]) *Ber.*, t. VIII, p. 716.
([6]) On les isole l'une de l'autre en se basant sur la différence de leurs solubilités dans le benzène, où se dissout l'amine seule.

lantes, très solubles dans l'alcool, moins dans l'éther, le benzène, le chloroforme, peu dans l'eau, sans y être cependant insolubles, et fusibles à 94°. Elle se dissout dans les alcalis caustiques et carbonatés en une liqueur incolore ou à peine jaune, dont les acides la reprécipitent. Sa formule est

$$\underset{(1)}{Br} - \underset{(2)}{C^6H^4} - NH - CN.$$

Analyse. — Matière : 0g,1744. Bromure d'argent : 0g,166.

Brome pour 100........................	40,50
» calculé pour $C^7H^5N^2Br$.	40,61

Pour la transformer en urée correspondante, on en fera bouillir la solution alcoolique pendant 20 minutes, avec $\frac{1}{4}$ de son volume d'acide chlorhydrique. En évaporant ensuite la plus grande partie de l'alcool et laissant reposer, après addition d'eau, on obtiendra cette urée en quantités presque théoriques. Après une cristallisation dans l'alcool chaud contenant un peu d'eau, elle peut être analysée.

Analyse. — Matière : 0g,1103. Bromure d'argent : 0g,0967.

Brome pour 100........................	37,30
» calculé pour $C^7H^7ON^2Br$.	37,20

Cette *orthobromophénylurée*,

$$\underset{(1)}{Br} - \underset{(2)}{C^6H^4} - NH - CO - NH^2,$$

est formée d'aiguilles incolores, aplaties, de solubilité moyenne dans l'alcool et faible dans le benzène, la ligroïne et le chloroforme, à peu près nulle dans l'eau, de même que dans les acides et les alcalis dilués. Elle fond à 202°.

Par des évaporations répétées à l'ébullition, avec de l'acide chlorhydrique concentré, où elle se dissout, elle se scinde, comme on doit s'y attendre, en ammoniaque,

acide carbonique et orthobromaniline; dans le dernier résidu d'évaporation, on retrouve, à côté d'urée intacte, l'amine et l'ammoniaque à l'état de chlorhydrates solubles dans l'eau; par la potasse, l'ammoniaque est éliminée en gaz et l'orthobromaniline libérée se reconnaît à son point de fusion de 30° et à celui de 99° de son dérivé acétylé ([1]).

MÉTABROMOPHÉNYLCYANAMIDE. — Le chauffage est inutile pour provoquer la cyanuration de la métabromaniline. A la température du laboratoire, avec les masses de réactifs citées pour l'orthobromophénylcyanamide, la transformation de la base est à peu près totale en 18 heures environ. Après ce laps de temps, la précipitation par l'acide acétique de la solution alcaline, qu'on a obtenue après évaporation de l'alcool en présence de potasse, en fait déposer 9g et davantage de cyanamide.

Ce sont des aiguilles plates, blanches, cristallisant dans le benzène, où elles sont moyennement solubles, en lamelles incolores d'un beau brillant.

A part l'aspect qui diffère, elles possèdent à peu près les mêmes propriétés que l'isomère ortho.

Elles fondent à 84°. D'après leur analyse, elles possèdent la formule de la métabromophénylcyanamide :

$$\underset{(1)}{Br} - C^6H^4 - \underset{(3)}{NH} - CN.$$

Analyse. — Matière : 0g,1026. Bromure d'argent : 0g,098.

Brome pour 100	40,87
» calculé pour $C^7H^5N^2Br$	40,61

Elles sont solubles dans les lessives alcalines molécule à molécule, et, lorsqu'on les expose à l'action de l'acide chlorhydrique dans les conditions déjà précisées, elles s'hydratent et donnent la métabromophénylurée de

([1]) KÖRNER, *Jahresberichte*, 1875, p. 342.

Folin [1], fusible à 164° après cristallisation dans l'éther.

PARABROMOPHÉNYLCYANAMIDE. — Un traitement exactement semblable livre la parabromophénylcyanamide. La réaction dure 12 à 15 heures seulement, et de 10^g de base on peut tirer 11^g de cyanamide.

Elle se présente en fines et longues aiguilles prismatiques, blanches, fusibles à 112°, très solubles dans l'alcool, assez dans l'éther, le benzène, moins dans le chloroforme, un peu solubles dans l'eau; aussi, dans les précipitations de ses solutions alcalines, est-il bon d'évaporer les eaux mères. Elle se dissout très rapidement dans les alcalis et ne paraît pas être plus soluble dans les acides étendus que dans l'eau.

La proportion de brome qu'elle contient est celle de la formule

$$\underset{(1)}{Br} - C^6\underset{(4)}{H^4} - NH - CN.$$

Analyse. — Matière : $0^g,0989$. Bromure d'argent : $0^g,0940$.

Brome pour 100	40,44
» calculé pour $C^7H^5N^2Br$	40,61

PARAIODOPHÉNYLCYANAMIDE. — Comme appendice à ce Chapitre, je décris ici la paraiodophénylcyanamide, dont la préparation se conduit de tous points comme celle de la parabromophénylcyanamide; les rendements sont comparables : 12^g d'iodaniline et 6^g de bromure de cyanogène avec le bicarbonate voulu produisent 13^g de cyanamide.

Le composé obtenu, cristallisé par refroidissement dans l'alcool à 60 pour 100, est en aiguilles incolores, facilement solubles dans les alcalis, très solubles dans l'alcool, un peu dans l'éther, peu dans l'eau froide, fusibles à 110°. La teneur en iode répond à la formule

$$\underset{(1)}{I} - C^6\underset{(4)}{H^4} - NH - CN.$$

(1) *American Chem. Journal*, t. XIX, p. 340.

Analyse. — Matière : 0g,1352. Iodure d'argent : 0g,1308.

Iode pour 100	52,28
» calculé pour $C^7H^5N^2I$	52,05

La *paraiodophénylurée*

$$\underset{(1)}{I} - C^6H^4 - \underset{(4)}{NH} - CO - NH^2$$

en dérive par l'action des acides étendus chauds, comme l'orthobromophénylurée dérive de l'orthobromophénylcyanamide. Elle se présente en lamelles incolores assez facilement solubles dans l'alcool, peu dans l'éther, pas dans l'eau. Elles fondent à 244° à condition de chauffer rapidement.

Analyse. — Matière : 0g,2821. Iodure d'argent : 0,2513.

Iode pour 100	48,11
» calculé pour $C^7H^7ON^2I$	48,47

CHAPITRE IV.

Cyanamides nitrées.

Jusqu'ici, une seule des nitranilines, la méta, a été convertie en sa thiourée; de celle-ci on pourrait tirer la cyanamide. Mais la complexité et les rendements médiocres des opérations nécessitées par la transformation de l'amine m'ont fait renoncer, pour cette série encore, à l'emploi de la méthode de désulfuration.

Pareillement à la bromophénylsulfourée, en effet, cette nitrophénylsulfourée résulte de l'addition d'ammoniaque au sulfocyanate correspondant (1); or, ce dernier provient de la décomposition par l'anhydride acétique de la mononitrodiphénylthiocarbamide, laquelle naît de la condensation de sulfocyanate de phényle avec la nitraniline. Ce sont bien des détours; aussi ai-je suivi la voie

(1) STEUDEMANN, *Ber.*, t. XVI, p. 556.

plus directe de la cyanuration. Mais ici, à froid, même en solution alcoolique, la réaction est toujours très limitée, parfois même nulle, selon la position du groupe azotyle sur le noyau, et j'ai dû la pratiquer à chaud pour les trois isomères; plusieurs essais m'ayant convaincu qu'alors l'addition de bicarbonate n'apporte pas d'amélioration, j'en ai supprimé l'emploi.

Le mode opératoire varie légèrement d'une nitraniline à l'autre, d'après la résistance de la base au réactif cyané et la sensibilité de la cyanamide à l'acide bromhydrique dégagé.

Orthonitrophénylcyanamide. — La préparation de l'orthonitrophénylcyanamide est un peu délicate; les concentrations et le chauffage doivent y être soigneusement réglés : 10^{g} de bromure de cyanogène, en solution dans 100^{cm^3} d'eau, sont mélangés à 10^{g} d'orthonitraniline pulvérisée et 12^{cm^3} d'alcool à 95°; le tout est enfermé dans une bouteille en verre résistant, hermétiquement bouchée, et chauffé pendant une heure dans l'eau d'un bain-marie bouillant; l'alcool suffit à dissoudre entièrement la base à cette température. Après refroidissement, on ouvre le récipient d'où se dégagent avec effervescence des gaz, constitués surtout par de l'acide carbonique, entraînant une partie de l'excès de bromure de cyanogène. L'opération s'achève comme la préparation des cyanamides précédentes; de la potasse en excès (12^{g}) est mêlée au liquide, ce qui provoque un dégagement d'ammoniaque, dont l'origine est sans doute dans le réactif cyané lui-même; l'alcool étant chassé par distillation, la nitraniline non modifiée cristallise par repos, mêlée d'orthonitrophénylurée. Ces deux corps se séparent ensuite aisément à l'aide du benzène froid, où l'urée est moins soluble (1).

(1) Parfois des goudrons se déposent avec ces deux composés; épuisés à plusieurs reprises au benzène, ils abandonnent un résidu peu abondant brun rouge, cristallisant dans l'alcool en aiguilles fusibles à 210°-212°, dont la nature n'a pas été mieux déterminée.

Le liquide alcalin est brun ; il dégage encore de l'acide carbonique, avec de l'acide cyanhydrique, lorsqu'on l'additionne d'acide chlorhydrique ; en même temps se dépose en aiguilles jaune clair l'orthonitrophénylcyanamide formée.

Elle est purifiée par redissolution dans la potasse diluée en léger excès et nouvelle précipitation. On ne réussit à isoler que 2^g à $2^g,5$ de produit en une opération, et la majeure partie de la base initiale, atteignant souvent 7^g, se retrouve non transformée (¹).

Si l'on prolonge le chauffage, ou opère à plus haute température, ou emploie une plus grande quantité de bromure, les rendements sont encore moins bons : la proportion d'urée augmente seule et des goudrons se forment. Si l'on modifie ces facteurs en sens inverse, l'amine est moins attaquée. La substitution du chlorure de cyanogène au bromure n'a pas conduit à de meilleurs résultats.

L'orthonitrophénylcyanamide

$$\underset{(1)}{NO^2 - C^6H^4} \underset{(2)}{-} NH - CN$$

est en aiguilles jaune clair, souples, fusibles à 146°, très solubles dans l'alcool, assez dans l'éther dont elle recristallise bien par évaporation spontanée, moyennement dans le benzène, peu dans l'eau, qu'elle colore cependant en jaune.

Analyse. — Matière : $0^g,3690$. Volume d'azote : $82^{cm^3},4$. Pression : 753^{mm}. Température : 19°.

Azote pour 100	25,40
» calculé pour $C^7H^5O^2N^3$	25,76

Sa constitution est démontrée par sa conversion en

(¹) Il faut rapprocher ce fait de ce que pareillement la cyanuration de l'orthobromaniline (p. 170) est plus paresseuse et plus pénible que celle des deux autres bromanilines, et reste également très incomplète.

l'urée correspondante en présence des acides minéraux. Dans l'alcool mêlé de son volume d'acide chlorhydrique concentré, en 5 minutes à l'ébullition, elle se transforme en orthonitrophénylurée de Swartz [1], fusible à 181°, qui se dépose à peu près pure par addition d'eau, après évaporation de l'alcool.

Ses solutions alcalines sont d'un brun rouge; elle en reprécipite par les acides minéraux et l'acide acétique sous la forme cristalline. L'hydrogène salifiable s'y remplace aisément par les résidus acylés.

Le dérivé benzoylé en a été obtenu comme il suit.

D'abord, a été préparé le sel de potassium sec, en évaporant au bain-marie une solution de cyanamide dans la potasse en quantités équimoléculaires : c'est un magma cristallin rouge; puis il a été pulvérisé et mis en suspension dans le benzène anhydre; on a ajouté du chlorure de benzoyle en léger excès et chauffé à l'ébullition jusqu'à décoloration de la matière insoluble, soit 1 heure environ; on évapore ensuite à sec; le résidu, lavé à chaud avec de l'alcool mêlé de trois ou quatre fois son poids d'eau, est recristallisé par refroidissement dans l'alcool à 50 pour 100. On obtient ainsi des aiguilles aplaties presque blanches, fondant, après plusieurs cristallisations dans ce même solvant, à 105°. Elles sont solubles dans l'alcool, un peu dans le benzène et l'éther, insolubles dans l'eau et dans les alcalis. Leur composition répond à la formule de l'orthonitrophénylbenzoylcyanamide :

$$\underset{(2)}{NO^2 -} C^6H^4 \underset{(1)}{-} N\begin{matrix}\diagup CO - C^6H^5 \\ \diagdown CN\end{matrix}.$$

Analyse. — Matière : $0^g,1704$. Volume d'azote : $23^{cm^3},8$.
Pression : 745^{mm}. Température : 16°.

Azote pour 100	15,87
» calculé pour $C^{14}H^9O^3N^3$	15,73

(1) SWARTZ, *American Chem. Journal*, t. XIX, p. 346.

MÉTANITROPHÉNYLCYANAMIDE. — La métranitraniline se cyane avec beaucoup plus de facilité que l'ortho. Il suffit de la faire bouillir simplement à reflux sur le bain-marie avec la même proportion de bromure de cyanogène et d'eau et un peu plus d'alcool, pendant 20 minutes. A ce moment, l'odeur a presque disparu et le liquide alcoolique ne précipite presque plus par mélange d'une lessive alcaline en excès.

Lorsqu'on a évaporé l'alcool après addition d'alcali, il ne se sépare que de petites quantités de matières étrangères, $0^g,5$ environ, souvent en grumeaux visqueux. Le précipité séparé de la solution par les acides est en petits cristaux faiblement colorés, assez denses. Sa purification est conduite comme pour l'ortho, mais le rendement est bien supérieur, il atteint 9^g et plus.

C'est la métanitrophénylcyanamide

$$\underset{(1)}{NO^2 -} C^6 \underset{(3)}{H^4 -} NH - CN.$$

Analyse. — Matière : $0^g,3696$. Volume d'azote : $82^{cm^3},7$. Pression : 755^{mm}. Température : $19°$.

Azote pour 100	25,54
» calculé pour $C^7H^5O^2N^3$........	25,76

Ce sont des aiguilles courtes, aplaties, jaune paille, fusibles à 130°, semblables pour le reste à l'isomère ortho.

Elles se dissolvent dans les alcalis, en jaune orangé. Par l'acide chlorhydrique dans les conditions citées à propos de l'orthonitrophénylcyanamide, elles donnent de la métanitrophénylurée

$$\underset{(1)}{NO^2 -} C^6 \underset{(3)}{H^4 -} NH - CO - NH^2,$$

fusible à 196°, comme l'a décrite Folin [1].

Enfin, en suivant le mode opératoire déjà indiqué, le

[1] FOLIN, *American Chem. Journal*, t. XIX, p. 338.

sel de potassium sec donne par le chlorure de benzoyle des lamelles très peu colorées en jaune et, par leurs propriétés, se rapprochant beaucoup du benzoylé de l'orthonitrophénylcyanamide; elles fondent à 109°; elles constituent la métanitrophénylbenzoylcyanamide

$$NO^2 \underset{(1)}{-} C^6H^4 \underset{(3)}{-} N\begin{cases} CO - C^6H^5 \\ CN \end{cases}.$$

Analyse. — Matière : $0^g,1617$. Volume d'azote : $22^{cm^3},6$.
Pression : 745^{mm}. Température : 16°.

Azote pour 100	15,93
» calculé pour $C^{14}H^9O^3N^3$	15,73

Paranitrophénylcyanamide. — En traitant la paranitraniline exactement comme la métanitraniline dans l'opération précédente, on isole la paranitrophénylcyanamide. Le chauffage doit être cependant un peu plus prolongé et l'ébullition maintenue 40 minutes pour obtenir les meilleurs rendements; en partant de 10^g de nitraniline, il est possible d'isoler alors $7^g,5$ de cyanamide.

La base non transformée cristallise, après l'évaporation de l'alcool, avec de la paranitrophénylurée; celle-ci, débarrassée de la première par la benzine, est en quantité d'autant plus forte que le chauffage a été soutenu plus longuement; pour la durée indiquée, elle n'atteint que quelques décigrammes.

La paranitrophénylcyanamide est en fines aiguilles jaune clair, fusibles à 180°, et se solidifie presque aussitôt après sa fusion, sans doute en se polymérisant. Elle est très soluble dans l'alcool, moins dans l'éther dont elle cristallise par évaporation en prismes courts et durs, jaunes, un peu solubles dans le benzène. Leur teneur en azote est bien celle que réclame la constitution

$$NO^2 \underset{(1)}{-} C^6H^4 \underset{(4)}{-} NH - CN.$$

Analyse. — Matière : $0^{g},4980$. Volume d'azote : $111^{cm^3},5$.
Pression : 745^{mm}. Température : $16°$.

Azote pour 100	25,55
» calculé pour $C^7H^6O^2N^3$	25,76

On peut en préparer un dérivé benzoylé comme se préparent ceux des isomères ortho et méta. Il s'en distingue par sa solubilité plus faible dans l'alcool concentré. On l'obtient cristallisé de ce dissolvant, par refroidissement de ses solutions saturées bouillantes ; il est en lamelles presque incolores, fusibles à 131° ; il répond à la formule

$$NO^2 \underset{(1)}{-} C^6H^4 \underset{(4)}{-} N \begin{cases} CO - C^6H^5 \\ CN \end{cases}.$$

Analyse. — Matière : $0^{g},1870$. Volume d'azote : $25^{cm^3},5$.
Pression : 747^{mm}. Température : $13°$.

Azote pour 100	15,88
» calculé pour $C^{14}H^9O^3N^3$	15,73

Par chauffage avec l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, la paranitrophénylcyanamide donne la paranitrophénylurée. La transformation est quantitative. Le produit isolé, recristallisé dans l'alcool, est jaune ; il fond à 238°. Il est susceptible de revêtir deux formes : déposé par refroidissement de l'alcool concentré, il se présente en prismes plats assez courts, tandis que l'alcool à 40 pour 100 l'abandonne en fines aiguilles flexibles ; sous les deux aspects, il fond au même point. Il est soluble dans l'alcool, peu dans l'éther et le benzène, insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau bouillante ; c'est la *paranitrophénylurée*

$$NO^2 \underset{(1)}{-} C^6H^4 \underset{(4)}{-} NH - CO - NH^2.$$

Analyse. — Matière : $0^{g},1806$. Volume d'azote : 37^{cm^3}.
Pression : 748^{mm}. Température : $21°$.

Azote pour 100	22,75
» calculé pour $C^7H^7O^3N^3$	23,20

Mise en suspension dans l'eau chlorhydrique tiède et réduite par la grenaille d'étain, elle se dissout peu à peu en un liquide incolore, et l'on trouve dans la solution, lorsqu'on en sature l'acide par un alcali et évapore à sec, la paramidophénylurée de Schiff et Ostrogowich (1) fusible à 129° après cristallisation dans l'éther.

Traitée par l'acide chlorhydrique concentré d'une façon prolongée au bain-marie, pendant 10 à 12 heures, en renouvelant l'acide lorsqu'il disparaît, elle donne une solution dont le résidu d'évaporation à sec cède au benzène de la paranitraniline fusible à 147° et, après épuisement à l'aide de ce dissolvant, reste constitué par du chlorhydrate d'ammoniaque.

CHAPITRE V.

Dicyanamides diatomiques.

En vue de produire quelques dicyanamides diatomiques simples, j'ai étendu aux phénylènediamines les méthodes qui, appliquées aux monamines, ont fourni les corps décrits dans ces premières pages. Le succès a différé suivant la diamine mise en œuvre : si ces procédés permettent sans peine de préparer directement la métaphénylènedicyanamide, ou, par un détour, de parvenir au dérivé para, il ne semble pas qu'il soit possible de les utiliser pour obtenir une orthophénylènedicyanamide.

Toutefois, même lorsqu'on n'a pas réussi à isoler les dicyanamides, il n'est pas douteux qu'elles aient pris naissance au moins transitoirement dans ces essais, et les composés auxquels on a abouti en sont des dérivés immédiats; c'est à ce titre que leur description peut trouver ici sa place.

(1) Schiff et Ostrogowich, *Liebig's Ann.*, t. CCXCII, p. 514.

MÉTAPHÉNYLÈNEDICYANAMIDE DIATOMIQUE. — La métaphénylènediamine se comporte à l'égard du bromure de cyanogène comme les amines aromatiques ou naphtaléniques, et les deux groupes amidogènes sont intéressés à la fois par la réaction.

On opère comme pour la pseudocumidylcyanamide ([1]), mais avec une proportion double de bromure de cyanogène; par exemple, on met en présence, dans 350g d'eau contenant 21g de bicarbonate de potasse, 22g de ce bromure et 10g,8 de métaphénylènediamine bien divisée. Celle-ci se transforme peu à peu à la température ordinaire en une masse rougeâtre cristalline. Après 36 heures, la réaction est achevée : on purifie le produit par filtration sur noir de sa solution alcaline, qu'on précipite ensuite. On recueille 13g de métaphénylènedicyanamide, poudre blanche d'essorage très rapide, formée de petits prismes miscroscopiques très nets, surtout si l'on a mêlé la solution d'un quart d'alcool avant l'addition d'acide.

C'est le même corps qu'on obtient en désulfurant la métaphénylènedithiourée. Cette préparation est conduite de manière toute semblable à celle de la métatolylcyanamide ([2]), aux proportions près : à 11g,5 de la métaphénylènedithiourée de Lellmann ([3]) dissous dans 500cm³ de potasse bouillante à 5 pour 100, on ajoute peu à peu une solution chaude de 30g de sulfate de cuivre cristallisé qui suffit, après quelques minutes d'ébullition, à décomposer entièrement la thiourée. Après filtration, la liqueur, mélangée d'acide chlorhydrique sans excès, dépose 13g,5 de métaphénylènedicyanamide, qu'on purifie comme dans le premier cas.

Propriétés. — Elle est pulvérulente, en très petits cristaux prismatiques transparents, trapus et courts, inco-

---

([1]) Page 163

([2]) Page 160.

([3]) LELLMANN, *Liebig's Ann.*, t. CCXXI, p. 9.

lores ou un peu teintés en crème. Il n'a pas été possible de les faire recristalliser plus nettement dans les dissolvants neutres ; ils sont presque insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, très peu dans le benzène, l'éther ou le chloroforme. Par chauffage brusque, si on les projette sur une surface chaude, ils fondent vers 205°-207° et se solidifient presque aussitôt après; par un chauffage progressif et prolongé, ils restent infusibles, même au-dessus de 325°.

Un peu solubles dans les acides, de même que les cyanamides simples, ils se dissolvent avec grande facilité dans les alcalis caustiques et carbonatés, mais non dans les bicarbonates; le sel qui se forme est assurément le sel neutre ou bibasique

$$C^6H^4\langle\begin{matrix}NK - CN\\NK - CN\end{matrix},$$

car la dissolution de 3g,15 par exemple du produit n'est complète que si on les traite par un volume de lessive contenant au moins 2g,25 de potasse; ce taux correspond à 2 molécules à peu près de base, et annonce deux groupements cyanamiques dans le composé.

La teneur en azote est bien celle de la métaphénylène-dicyanamide

$$C^6H^4\langle\begin{matrix}NH - CN^{(1)}\\NH - CN^{(3)}\end{matrix}.$$

Analyse. — Matière : 0g,3396. Volume d'azote : 105cm³,6.
Pression : 746mm. Température : 16°.

Azote pour 100	35,53
» calculé pour $C^8H^6N^4$	35,44

Action de l'acide chlorhydrique. — On arrive sans peine à l'hydrater en diurée : 4g sont dissous dans 10cm³ d'acide chlorhydrique concentré et portés à l'ébullition pendant 7 à 8 minutes; après le refroidissement qu'on laisse se faire lentement, le liquide est étendu d'eau, ce

qui provoque le dépôt de 4^g environ de paillettes cristallines à peu près incolores. Ce produit est insoluble dans l'eau, dans les alcalis dilués ou moyennement concentrés et dans les acides étendus, et presque insoluble dans l'alcool même bouillant, ainsi que dans le benzène et l'éther. Pour le purifier, on le dissout à plusieurs reprises dans l'acide chlorhydrique concentré, qu'on étend d'eau ensuite, de façon à le reprécipiter, puis on le lave avec de la potasse diluée et, enfin, avec de l'eau distillée. Il est sublimable, et ne fond, si on l'échauffe progressivement, que bien au-dessus de 300°; mais, projeté brusquement sur une surface chaude, il fond vers 258°. D'après la plupart de ces propriétés et sa richesse en azote, ce serait la métaphénylènediurée de Warder ([1]).

Analyse. — Matière : $0^g,1873$. Volume d'azote : $47^{cm^3},5$. Pression : $744^{mm},5$. Température : 15°.

Azote pour 100	29,06
» calculé pour $C^8H^{10}O^2N^4$	28,86

Mais comme Warder n'en mentionne pas le point de fusion rapide, pour plus de certitude, un autre échantillon en a été préparé suivant les indications de cet auteur, par le chlorhydrate de métaphénylènediamine et le cyanate de potasse. Le précipité qui se forme, purifié comme le précédent, fond également vers 258° par projection sur le bain de mercure et présente les mêmes caractères.

Analyse. — Matière : $0^g,191$. Volume d'azote : $49^{cm^3},4$. Pression : $746^{mm},8$. Température : 22°.

Azote pour 100	28,77
« calculé pour $C^8H^{10}O^2N^4$	28,86

Paraphénylènedicyanamide. — Les deux méthodes si commodes pour se procurer la métaphénylènedicyanamide fournissent toutes deux aussi, lorsqu'on les applique à la

([1]) Warder, *Ber.*, t. VIII, p. 1180.

paradiamine, un même composé; mais celui-ci n'est pas une dicyanamide : qu'on désulfure la paraphénylènedithiourée ([1]), ou qu'on cyane dans les conditions citées la paraphénylènediamine, le résultat de ces réactions est toujours de la paracyanamidophénylurée, dont on trouvera la description dans un Chapitre suivant.

Sans doute, il doit se former dans les deux cas la dicyanamide diatomique, bien qu'on n'ait pu le montrer, mais elle s'hydrate immédiatement sur l'un de ses groupements fonctionnels :

$$C^6H^4\begin{cases}NH - CN_{(1)}\\NH - CN_{(4)}\end{cases} + H^2O = C^6H^4\begin{cases}NH - CO - NH^2{}_{(1)}\\NH - CN_{(4)}\end{cases}$$

et l'on n'obtient qu'une monocyanamide complexe.

Dans l'idée d'éviter cette hydratation partielle, j'ai cherché à faire naître la dicyanamide dans un milieu entièrement anhydre. Revenir pour cela à la méthode d'Hofmann ([2]) et faire agir un oxyde métallique sur la paraphénylènedithiourée était ici impraticable, à cause de sa trop faible solubilité dans l'alcool ou l'éther. La réaction, du reste, produirait de l'eau susceptible d'être fixée ensuite par la cyanamide. D'autre part, en traitant directement la paraphénylènediamine par les agents de cyanuration, bromure ou chlorure de cyanogène, il y avait à craindre, et cela a été constaté, qu'il se formât des chlorhydrates ou bromhydrates de la base ou des produits intermédiaires, qui eussent été soustraits ainsi à l'influence des réactifs : cet inconvénient serait évité, il est vrai, par l'adjonction d'un oxyde; mais celui-ci, en absorbant l'acide, engendrerait de l'eau et l'on perdrait encore le bénéfice de la siccité du milieu.

Ces difficultés disparaissent si l'on décompose l'opéra-

([1]) Préparée d'après Lellmann.

([2]) HOFMANN, *Ber.*, t. II, p. 602; t. III, p. 264.

tion en deux parties. Il est facile d'obtenir tout d'abord, dans une première phase, la paramidophénylcyanamide par une action ménagée du bromure de cyanogène sur la paraphénylènediamine

$$C^6H^4\langle{NH^2_{(1)} \atop NH^2_{(4)}} + CN\,Br = C^6H^4\langle{NH - CN_{(1)} \atop NH^2_{(4)},\ H\,Br}.$$

En appliquant à cette paramidophénylcyanamide, placée dans un dissolvant sec, la méthode de Cloez et Cannizzaro telle qu'ils l'ont décrite ([1]), il m'a paru possible de parvenir à la paraphényldicyanamide

$$2C^6H^4\langle{NH - CN_{(1)} \atop NH^2_{(4)}} + CN\,Br$$
$$= C^6H^4\langle{NH - CN_{(1)} \atop NH - CN_{(4)}} + C^6H^4\langle{NH - CN_{(1)} \atop NH^2_{(4)},\ H\,Br}.$$

Celle-ci, cependant, n'a pu être ainsi isolée à l'état de pureté; elle reste toujours mêlée de certaines quantités de cyanamidophénylurée, dont je n'ai réussi à la débarrasser ni par formation d'un sel alcalin et nouvelle précipitation, ni par des dissolutions ou cristallisations fractionnées. Il est pourtant possible de déduire des propriétés du mélange quelques propriétés probables de la dicyanamide pure.

Paramidophénylcyanamide. — Pour obtenir ce produit intermédiaire, il faut faire agir une seule molécule de bromure de cyanogène en solution relativement diluée sur une solution aqueuse tiède et concentrée de paraphénylènediamine : 20^g de diamine sont dissous à chaud dans 125^g à 150^g d'eau, puis ramenés vers 40°, sans laisser cristalliser; on ajoute par très petites portions et en agitant, de manière que l'addition dure 2 heures, du bromure de cyanogène préparé avec 32^g de brome.

Un dépôt assez abondant, en aiguilles fines, fusibles

([1]) Cloez et Cannizzaro, *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 62.

seulement par chauffage brusque à 255°, se forme, surtout à la fin; c'est de la paracyanamidophénylurée bien reconnaissable; l'amidophénylcyanamide reste dissoute à l'état de bromhydrate; on laisse reposer jusqu'à ce que l'odeur du bromure ait disparu, puis on filtre.

L'acide bromhydrique qui a pris naissance dans la réaction est saturé par de la potasse caustique étendue, mais en évitant d'en employer un excès. Si l'on a dépassé la neutralité, on acidule de nouveau faiblement, et rajoute du bicarbonate de potasse saturé.

Il se précipite un corps coloré en brun qu'on redissout pour le purifier dans la potasse, passe sur noir animal et précipite cette fois par un acide, sans excès. Le composé est alors incolore et pèse 9^g ou 10^g.

Propriétés. — Il est en aiguilles fines et distinctes, s'essore très facilement, se dissout aisément dans l'alcool et l'acétone; il en cristallise par évaporation; il est beaucoup moins soluble dans le benzène ou l'éther et le tétrachlorure de carbone. Il fond à 158°. Sa composition répond à la formule de la paramidophénylcyanamide :

$$CN - \underset{(1)}{NH} - C^6H^4 - \underset{(4)}{NH^2}.$$

Analyse. — Matière : $0^g,1757$. Volume d'azote : $48^{cm^3},2$. Pression : $756^{mm},1$. Température : 16°,5.

Azote pour 100	....	31,80
»	calculé pour $C^7H^7N^3$	31,58

A la fois acide et base, il est soluble dans les acides dilués aussi bien que dans la potasse, l'ammoniaque et le carbonate de soude étendus. Bouilli 30 à 45 minutes dans de l'acide chlorhydrique à 5 pour 100 en excès, il ne reprécipite plus lorsqu'on sature par un alcali. Mais si l'on évapore alors presque à sec, qu'on ajoute de la potasse concentrée ou du carbonate de soude sec, jusqu'à alcalinité franche, et épuise à l'alcool, on retire de celui-ci par évaporation des écailles incolores brillantes, fusibles à

129° (¹), de paramidophénylurée

$$NH^2 - CO - NH \underset{(1)}{-} C^6H^4 \underset{(4)}{-} NH^2,$$

qu'on peut convertir par le bromure de cyanogène en paracyanamidophénylurée, fusible à 255° (²), pour l'identifier.

Action du bromure de cyanogène sec. — Pour tirer de cette amidocyanamide la dicyanamide, je la mis en solution dans l'alcool absolu soigneusement rectifié sur la baryte anhydre, à raison de 26g pour 175g à 200g d'alcool, et y mêlai 11g de bromure de cyanogène sublimé solide, mis en dissolution dans de l'éther sec et desséché ensuite sur du chlorure de calcium fondu, car les cristaux en sont souvent humides. Le tout abandonné à la température ordinaire perd toute odeur après 15 à 20 heures. J'ajoute alors 800g d'éther anhydre ; un louche blanc rosé se produit, suivi bientôt d'un dépôt abondant de cristaux de bromhydrate de paramidophénylcyanamide ; il atteint 20g presque ; il est soluble dans l'eau ; on y reconnaît l'acide bromhydrique par les sels d'argent, et la base non transformée par saturation à la potasse, qui la précipite très pure.

La liqueur éthéro-alcoolique, évaporée dans le vide, dépose des aiguilles incolores ou peu colorées en rose violacé, qui paraissent contenir une grande proportion de dicyanamide. En fractionnant l'évaporation, les dépôts recueillis aux divers moments présentent les mêmes caractères physiques et semblent homogènes ; en les dissolvant dans les alcalis et les reprécipitant par acidulation, ils ne donnent que de la paracyanamidophénylurée. Dans les diverses tentatives faites pour les recristalliser soit dans l'alcool, soit dans l'éther, il ne m'a pas été possible de changer les constantes de ce mélange, ni d'une façon sen-

(¹) Schiff et Ostrogowich, *Liebig's Ann.*, t. CCXCIII, p. 375.
(²) *Voir* p. 208.

sible, non plus, sa composition centésimale. La teneur en azote reste voisine de 34 pour 100, alors que la dicyanamide exigerait 35,45 pour 100 et la paracyanamidourée 31,93.

Le point de fusion net est toujours à 255° à peu près par chauffage brusque, comme pour la paracyanamidophénylurée, mais la substance se ramollit déjà visiblement vers 200°. Il y a lieu de supposer que la dicyanamide pure fondrait aussi vers ce point ou un peu au-dessus. L'action de l'acide chlorhydrique concentré ne fournit pas de renseignement : il donne la paraphénylènediurée, en opérant comme avec la cyanamidourée. Quant à la solubilité dans les alcalis, elle semble à peu près complète avec une molécule de base; mais il est bien possible qu'à l'opposé de l'isomère méta, la dicyanamide para soit capable de donner un sel monobasique, ou bien les alcalis peuvent provoquer son hydratation en monourée, ce qui aurait le même effet au point de vue de la solubilité alcaline.

Ces résultats, assurément bien vagues, me permettent cependant d'avancer, si je juge d'après l'analyse, que j'ai obtenu de la paraphénylènedicyanamide au moins à 55 ou 60 pour 100.

D'autres tentatives faites en utilisant l'acétone pure comme solvant ont donné des résultats encore moins satisfaisants, et j'ai dû me contenter de cette étude approximative des propriétés de la paraphénylènedicyanamide.

CYANURATION DE L'ORTHOPHÉNYLÈNEDIAMINE. — Une seule méthode, celle de Cloez et Cannizzaro, paraît utilisable pour obtenir l'orthophénylènedicyanamide, car dans les conditions où l'on peut transformer les autres phénylènediamines en leurs dithiourées, l'ortho donne seulement l'orthophénylènethiourée de Lellmann [1] :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NH^{(1)}\\NH_{(2)}\end{matrix}\right\rangle C = S.$$

(1) LELLMANN, *Liebig's Ann.*, t. CCXXI, p. 9.

Or, ce corps ne se prête évidemment pas à une application de la méthode d'Hofmann, et même l'on ne peut parvenir à le désulfurer.

Aussi, dans le but de former la dicyanamide de l'orthophénylènediamine, celle-ci a-t-elle été simplement soumise, dans les mêmes conditions que la méta, à l'action de 2 molécules de bromure de cyanogène; comme elle est soluble dans l'eau, on peut l'employer en dissolution.

L'absorption du réactif cyané est assez lente et dure à froid parfois trois jours; il se dépose une matière d'aspect amorphe, jaune ou brune. C'est un mélange de deux espèces chimiques distinctes, qu'on sépare par quelques lavages avec 10 fois leur poids d'alcool à 50 pour 100, où est soluble une seule d'entre elles.

Celle-ci, qu'on retire du dissolvant par évaporation et qu'on purifie par cristallisation dans de l'eau bouillante, a été reconnue pour de l'orthophénylèneguanidine

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}\overset{(1)}{NH}\\ \underset{(2)}{NH}\end{matrix}\right\rangle C = NH;$$

sa masse ne représente que 25 à 30 pour 100 de la diamine employée.

L'autre, abandonnée comme résidu insoluble par l'alcool faible, est beaucoup plus abondante et atteint jusqu'à 120 à 140 pour 100 de la quantité de base mise en réaction. Ce paraît être un dérivé de la première : une imidodicarbonylorthophénylèneguanidine

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NH\\ N\end{matrix}\right\rangle C\begin{matrix}=\!=\!=N\\ \diagdown CO-NH\end{matrix}\rangle CO.$$

On l'amène à l'état de pureté par dissolution dans les alcalis, filtration sur noir animal et précipitation au moyen d'acide chlorhydrique dilué.

Orthophénylèneguanidine. — La formation de l'or-

thophénylèneguanidine est aisément explicable par transposition d'orthoamidophénylcyanamide qui aurait pris naissance dans une première phase :

$$C^6H^4\langle{}^{NH^2}_{NH^2} + CNBr = C^6H^4\langle{}^{NH - CN}_{NH^2, HBr}$$

$$\rightarrow C^6H^4\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C = NH, HBr.$$

Une semblable transformation rappelle la synthèse des guanidines par l'action des cyanamides sur les chlorhydrates des amines. On sait, du reste, par les nombreux travaux concernant les divers benzimidazols, avec quelle facilité peuvent se créer des chaînes fermées pentagonales adjacentes au noyau benzénique dans les dérivés de l'orthophénylènediamine.

Un exemple très voisin d'une fermeture pareille est fourni par l'orthophénylèneurée de Bendix [1],

$$C^6H^4\langle{}^{NH\,(1)}_{O\,(2)}\rangle C = NH,$$

que j'ai pu obtenir en cyanant l'orthoamidophénol [2] :

$$C^6H^4\langle{}^{(1)\,NH^2}_{(2)\,OH} + CNBr = C^6H^4\langle{}^{(1)\,NH}_{(2)\,O}\rangle C = NH + HBr.$$

Les propriétés de l'orthophénylèneguanidine décèlent à la fois l'existence dans sa molécule du double noyau du benzimidazol et sa nature guanidique.

Comme une guanidine, elle joue le rôle d'une base

---

(1) BENDIX, *Ber.*, t. XI, p. 2264.

(2) L'amidophénol a été simplement dissous dans l'alcool et mélangé d'un excès de bromure de cyanogène aqueux, puis abandonné jusqu'à disparition de celui-ci, un jour environ. L'alcool chassé, on étend d'eau et filtre si nécessaire, puis on traite la solution par de la soude en excès. Un dépôt de paillettes de phénylèneurée, fusibles à 129°-130°, apparaît aussitôt. Il est quelquefois nécessaire de concentrer un peu.

monoacide, dont existent un chlorhydrate et un sulfate, et n'a aucun caractère électro-négatif. Elle ne présente pas la sensibilité à l'action hydratante des acides que montrent les cyanamides; par contre, elle est très rapidement attaquée par l'acide azoteux à froid, ainsi que de nombreuses guanidines ([1]), et, en perdant de l'azote, est amenée à l'état d'orthophénylèneurée ou oxybenzimidazol dont les synthèses de Rudolph ([2]), Lellmann et Würthner ([3]) et Hartmann ([4]) fixent la constitution :

$$C^6H^4\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C = NH + NO^2H = H^2O + N^2 + C^6H^4\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C = O.$$

De même, chauffée avec les alcalis, elle subit une décomposition comparable et donne encore de l'orthophénylèneurée, mais accompagnée cette fois d'ammoniaque :

$$C^6H^4\langle{}^{NH\,(1)}_{NH\,(2)}\rangle C = NH + H^2O = C^6H^4\langle{}^{NH\,(1)}_{NH\,(2)}\rangle CO + NH^3.$$

Ces réactions supposent que sa constitution est celle de l'orthophénylèneguanidine,

$$C^6H^4\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C = NH,$$

ou de son desmotrope, l'amidobenzimidazol,

$$C^6H^4\langle{}^{NH}_{N}\rangle\!\!/\!\!/ C - NH^2,$$

([1]) Ainsi la guanine, donnant la xanthine (Fischer, *Liebig's Ann.*, t. CCXV, p. 309), l'adénine, donnant la sarcosine (Kruger, *Ber.*, t. XXVI, p. 1914); une réaction analogue est offerte par la diimidoxanilide donnant l'oxanilide (Senf, *Journ. f. prakt. Chem.*, 2e série, t. XXXV, p. 518).

([2]) Rudolf *Ber.*, t. XII, p. 1296.

([3]) Lellmann et Würthner, *Liebig's Ann.*, t. CCXXVIII, p. 221.

([4]) Hartmann, *Ber.*, t. XXIII, p. 1047.

premier homologue de la série des arylphénylèneguanidines de Keller (¹). Il n'y a pas à se prononcer entre les deux formules, le composé paraissant, comme les autres dérivés benzimidazoliques, capable de fonctionner tantôt sous l'une, tantôt sous l'autre. L'action de l'acide nitreux, par exemple, semblerait plus compréhensible avec le second type, l'action de la baryte avec le premier.

Partie expérimentale : Préparation. — Pour se procurer cette base sans presque aucun produit secondaire, il suffira de faire réagir molécule à molécule dans l'eau le bromure de cyanogène et l'orthophénylènediamine (²), sans autre addition ; l'acide issu de la réaction se combinera à la guanidine dès qu'elle sera formée. Si la base initiale est restée en partie solide, on la verra se dissoudre peu à peu.

Après 5 ou 6 heures, la solution filtrée sera additionnée de lessive de potasse à 10 pour 100, équivalente à une molécule. En concentrant fortement alors au bain-marie jusqu'à l'apparition de cristaux et laissant refroidir, on obtiendra pour 10^g de diamine 11^g à $11^g,5$ de paillettes brillantes blanches, qu'on essorera et cristallisera dans l'alcool bouillant, puis dans l'eau chaude.

Propriétés. — Elle se présente en lamelles incolores, fusibles à 222°, très solubles dans l'alcool et l'acétone, assez dans l'eau, dont on peut les précipiter en saturant de sel marin ; elles se dissolvent faiblement dans l'éther et le benzène.

Après dessiccation dans le vide, leur composition répond à la formule

$$C^6H^4\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C = NH.$$

Analyse. — Matière : $0^g,1652$. Volume d'azote : 44^{cm^3}. Pression : 756^{mm}. Température : 17°.

(¹) KELLER, *Ber.*, t. XXIV, p. 2499.
(²) PIERRON, *Bull.*, t. XXXI, p. 841.

Azote pour 100 31,11
» calculé pour $C^7H^7N^3$..... 31,57

Elles ne paraissent guère être plus solubles dans les alcalis que dans l'eau, mais le sont avec facilité dans les acides dilués. En évaporant lentement leur solution chlorhydrique, il s'en dépose un chlorhydrate en longues aiguilles incolores très hygroscopiques fondant vers 200°, de la formule

$$C^7H^7N^3, HCl.$$

Analyse. — Matière : $0^g,2489$. Chlorure d'argent : $0^g,218$.

Acide chlorhydrique pour 100 21,69
» calculé pour $C^7H^7N^3, HCl$. 21,59

Un sulfate, préparé de même et aussi en aiguilles incolores, est d'après sa teneur en acide sulfurique

$$(C^7H^7N^3)^2SO^4H^2.$$

Analyse. — Matière : $1^g,0756$. Sulfate de baryum : $0^g,6968$.

Acide sulfurique (SO^4H^2) pour 100 27,24
» » calculé pour $(C^7H^7N^3)^2SO^4H^2$... 27,22

On a pu évaporer ces solutions à plusieurs reprises à l'ébullition, en présence d'acide chlorhydrique concentré, sans observer de changement dans les propriétés de la base, qu'une addition de potasse reprécipite avec ses caractères primitifs.

Action des alcalis. — De même, les alcalis bouillants moyennement étendus ne l'attaquent pas. Mais il n'en est pas de même s'ils sont concentrés et à une température suffisamment élevée; c'est ainsi que 5^g de cette guanidine, ayant été enfermés avec 30^g de baryte cristallisée et 5^g d'eau distillée dans un tube scellé, furent chauffés à 180°-190° durant 5 heures. A l'ouverture, se dégagea de l'ammoniaque gazeuse; la masse qui remplissait le tube en était saturée; on la reprit par l'eau et l'on neutralisa les

bases par de l'acide chlorhydrique. Un dépôt se sépara : cristallisé dans l'alcool, il se montrait en paillettes blanches; il fondait à 310° et commençait à se sublimer vers 270°. Il pesait 2g environ. Sa teneur en azote était celle de l'orthophénylèneurée de Rudolph ([1]), dont il possède, comme on le voit, les propriétés.

Analyse. — Matière : 0g,2470. Volume d'azote : 45cm³,2. Pression : 748mm. Température : 17°.

Azote pour 100	20,94
» calculé pour $C^7H^6ON^2$	20,895

Les eaux mères précipitent par le carbonate de soude leur baryum à l'état de carbonate, qui entraîne l'orthophénylèneguanidine non transformée; on l'en sépare par l'alcool, et en retrouve 2g,5 environ; la partie disparue a donc fourni, en perdant de l'ammoniaque, presque quantitativement de l'orthophénylèneurée.

Action de l'acide nitreux. — Lorsqu'on dissout la nouvelle base dans 30 parties d'acide chlorhydrique à 2 pour 100 et qu'on y mélange vers 0° son poids de nitrite de soude, un abondant dégagement d'azote se produit aussitôt; on le voit persister près de 36 heures. En même temps, il se dépose de l'orthophénylèneurée un peu colorée en jaune, qu'on purifie par dissolution dans la potasse étendue et précipitation à l'aide d'acide dilué. Elle fond à 310°; la quantité en atteint presque celle de la guanidine employée.

Analyse. — Matière : 0g,1340. Volume d'azote : 25cm³. Pression : 744mm. Température : 18°.

Azote pour 100	21,05
» calculé pour $C^7H^6ON^2$	20,895

Benzoylation. — D'autre part, on a traité cette guani-

([1]) RUDOLPH, *Ber.*, t. XII, p. 1296.

dine à poids égal par le chlorure de benzoyle en solution benzénique avec les $\frac{4}{5}$ de sa masse de pyridine sèche ([1]); elle se convertit entièrement en un dérivé benzoylé après 3 heures d'ébullition. On évapore à sec, on lave le résidu à l'eau d'abord, puis avec un alcali faible. On fait cristalliser dans l'alcool et recueille des aiguilles faiblement aplaties, incolores, ou à peine colorées en jaune, insolubles dans les bases et les acides dilués, fondant à 236°, très solubles dans l'alcool, peu dans le benzène et l'éther.

Le groupe benzoyle paraît y être fixé sur l'azote guanidique, car cette combinaison n'est plus attaquée à froid par l'acide azoteux; elle aurait donc la formule

$$C^6H^4\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C = N - CO - C^6H^5$$

de la *benzoylorthophénylèneguanidine*.

Analyse. — Matière : $0^g,1590$. Volume d'azote : $24^{cm^3},6$. Pression : $749^{mm},5$. Température : 21°.

Azote pour 100	....	17,34
»	calculé pour $C^{14}H^{11}ON^3$.	17,72

Imidodicarbonylorthophénylèneguanidine. — Le produit qui accompagne l'orthophénylèneguanidine dans la cyanuration de l'orthophénylènediamine en présence des bicarbonates est l'imidodicarbonylorthophénylèneguanidine

$$C^6H^4\langle{}^{NH\,(1)}_{N\,(2)}\rangle C\begin{matrix}=N\\ \diagdown CO - NH\end{matrix}\rangle CO,$$

comme je crois l'avoir démontré plus loin. Il peut prendre naissance suivant deux mécanismes distincts :

Dans l'un, l'orthophénylèneguanidine formée tout d'abord donnerait par le bromure de cyanogène un dérivé

([1]) Freundler, *Bull.*, t. XXXI, p. 276 et 616.

dicyané; celui-ci, par une hydratation suivie de condensation interne avec perte d'ammoniaque, passerait à l'état d'imide cyclique, d'après le schéma :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}NH\\NH\end{array}\right\rangle C = NH + 2CNBr = 2HBr + C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}NH\\N-CN\end{array}\right\rangle C = N - CN,$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}NH\\N-CN\end{array}\right\rangle C = N - CN + 2H^2O = C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}NH\\N-CO-NH^2\end{array}\right\rangle C = N - CO - NH^2$$

$$= C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}NH\\N-CO-NH\end{array}\right\rangle C = N - CO + NH^3.$$

Dans l'autre, la dicyanamide normale proviendrait directement de la diamine en une première phase; une transposition de cette dicyanamide et une nouvelle cyanuration conduirait au dérivé dicyané de l'orthophénylèneguanidine; la réaction s'achèverait ensuite comme plus haut :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}NH^2\\NH^2\end{array}\right. + 2CNBr = 2HBr + C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}NH-CN\\NH-CN\end{array}\right.$$

$$= C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}NH\\N-CN\end{array}\right\rangle C = NH,$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}NH\\N-CN\end{array}\right\rangle C = NH + CNBr = HBr + C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}NH\\N-CN\end{array}\right\rangle C = N - CN\ldots$$

On n'a pas observé de fait qui décide formellement en faveur de l'une ou de l'autre de ces hypothèses; toutefois, la première a cette supériorité qu'on peut en constater la possibilité; l'orthophénylèneguanidine en solution dans l'eau bicarbonatée est, en effet, transformée presque quantitativement en imidodicarbonylorthophénylèneguanidine par le bromure de cyanogène.

C'est là en même temps une démonstration que ce corps est un dérivé immédiat de l'orthophénylèneguanidine. Son mode de décomposition au contact des alcalis

concentrés et chauds le prouve encore : sous leur influence il perd de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et libère de cette orthophénylèneguanidine :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\right\rangle C\begin{matrix}=\!=\!=N\\ \diagdown CO-NH\end{matrix}\Big\rangle CO + 2H^2O$$

$$= C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle C = NH + 2CO^2 + NH^3.$$

La partie de la molécule qui en est ainsi détachée doit offrir une structure qui se retrouve aussi dans la molécule du biuret

$$\begin{matrix}NH^2-CO\\NH^2-CO\end{matrix}\Big\rangle NH$$

et en comprendre par conséquent la chaîne

$$-CO-NH-CO-;$$

car on reconstitue le composé qui nous intéresse, en condensant par la chaleur le biuret et l'orthophénylèneguanidine :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle C = NH + \begin{matrix}NH^2-CO\\NH^2-CO\end{matrix}\Big\rangle NH$$

$$= 2NH^3 + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\right\rangle C\begin{matrix}=\!=\!=N\\ \diagdown CO-NH\end{matrix}\Big\rangle CO.$$

Le poids moléculaire déterminé par cryoscopie laisse supposer du reste que la nouvelle molécule ne contient qu'une fois le résidu de la guanidine.

Sans entrer dans la discussion des cas de desmotropie qui peuvent se présenter ici, et en cherchant à mettre seulement en évidence l'enchaînement des atomes, on reconnaîtra que trois formules pourraient rendre compte de ces

modes de formation et de ces propriétés :

(I) $$C^6H^4\left\langle\begin{array}{c}NH\\N\end{array}\right\rangle C{=\!=\!=}N\left\langle\begin{array}{c}\\CO-NH\end{array}\right\rangle O,$$

(II) $$C^6H^4\left\langle\begin{array}{c}N\\N\end{array}\right\rangle C=NH\quad\begin{array}{c}CO\\CO\end{array}\Big\rangle NH,$$

(III) $$C^6H^4\left\langle\begin{array}{c}NH\\N\end{array}\right\rangle\!\!\!\!/\!/ C-N\left\langle\begin{array}{c}CO\\CO\end{array}\right\rangle NH.$$

La troisième serait celle d'une imide d'acide bibasique 1-3 et paraît par là-même assez peu vraisemblable. On avait cru reconnaître un anneau tétragonal, semblable à celui qui la termine, dans la carbamidocyanamide ou cyanourée et ses dérivés ([1]); on les représentait par des cycles tels que

$$CO\left\langle\begin{array}{c}NH\\NH\end{array}\right\rangle C=NH;$$

mais on a renoncé à cette conception qui répondait mal aux faits ([2]). Par condensation directe avec des amines, du reste, le biuret ne fournit jamais de chaînes fermées aussi courtes. En outre, pour expliquer le mécanisme de la formation d'un pareil composé dans une cyanuration, on devrait admettre le passage par une combinaison imidodicyanée

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{c}NH\\N\end{array}\right\rangle\!\!\!\!/\!/ C-N\left\langle\begin{array}{c}CN\\CN\end{array}\right.,$$

dont on ne posséderait aucun autre exemple, à part la dicyanamide de Bannow ([3]), d'existence encore problématique; ou bien il faudrait supposer qu'une urée,

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{c}NH\\N\end{array}\right\rangle\!\!\!\!/\!/ C-NH-CO-NH^2,$$

([1]) HALLWACHS, *Liebig's Ann.*, t. CLIII, p. 309.

([2]) BAMBERGER, *Ber.*, t. XXIII, p. 1866; SMOLKA et FRIEDRICH, *Monatshefte Chemie*, 1889, p. 88.

([3]) BANNOW, *Ber.*, t. IV, p. 254; t. XIII, p. 2201.

pût fixer un groupement nitrile sous l'action du bromure de cyanogène dans les conditions de l'expérience, ce que ne fait aucune urée monosubstituée.

La formule (II) échappe à ces critiques : elle offre la configuration moléculaire que Keller ([1]) aperçoit dans ses arylimidodicarbonylarylorthophénylèneguanidines

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\rangle C = NR \left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NR;$$

pourtant elle explique mal la résistance de ce corps à l'action de l'acide nitreux, alors que l'orthophénylèneguanidine et l'acide mélanurénique ([2]), où l'on retrouve les mêmes dispositions des atomes, perdent par ce réactif leur azote imidique.

Le peu d'énergie de ses propriétés basiques serait également peu compréhensible, tandis que tous deux aussi, l'orthophénylèneguanidine et l'acide mélanurénique, en manifestent d'assez accentuées ([3]).

Enfin, bien que l'orthophénylèneurée

$$C^6\begin{matrix}{\scriptstyle(5)}\\H^4\\{\scriptstyle(4)}\end{matrix}\left\langle\begin{matrix}\overset{(1)}{NH}\\ \underset{(3)}{NH}\end{matrix}\right\rangle \underset{(2)}{CO}$$

offre 2 atomes d'azote secondaires en (1)-(3) qui semblent disposés de manière à favoriser l'établissement d'un noyau

---

([1]) KELLER, *Ber.*, t. XXIV, p, 2499.

([2]) L'acide mélanurénique de Liebig (*Liebig's Ann.*, t. X, p. 30), mis en solution dans un excès d'acide sulfurique et traité à froid par le nitrite de soude, dégage de l'azote, puis après un repos de plusieurs heures, évaporé à l'ébullition de façon à concentrer la solution obtenue, donne de l'acide cyanurique qui se dépose par refroidissement en cristaux prismatiques incolores, précipitant en violet l'oxyde de cuivre ammoniacal, se sublimant sans fondre avec une odeur piquante et contenant à l'analyse 33,03 pour 100 d'azote (calculé : 32,56) :

$$NH\left\langle\begin{matrix}CO - NH\\CO - NH\end{matrix}\right\rangle C = NH + NO^2H = CO\left\langle\begin{matrix}NH - CO\\NH - CO\end{matrix}\right\rangle NH + N^2 + H^2O.$$

([3]) STRIEGLER, *J. f. prakt. Chem.*, 2e série, t. XXXIII, p. 161.

triple d'une structure semblable à celle du schéma (II), il n'est pas possible d'en obtenir la condensation ni avec le bromure de cyanogène, ni avec le biuret; au contraire, ces opérations sont aisées avec l'orthophénylèneguanidine, et l'on en peut déduire que l'atome d'azote latéral de cette base joue un rôle capital dans ces réactions.

Ces arguments, sans infirmer d'une façon absolue la constitution figurée en (II), n'inclinent pas en sa faveur; aussi, quoiqu'ils ne soient point une preuve directe de la première formule, c'est celle-là cependant qu'il semble le plus rationnel d'assigner à l'imidodicarbonylorthophénylèneguanidine.

Partie expérimentale : Préparations. — I. — Si l'on veut obtenir ce composé en utilisant à peu près entièrement l'orthophénylènediamine mise en réaction, il suffit de modifier l'essai de cyanuration déjà décrit [1], en employant une quantité suffisante de bromure de cyanogène et de bicarbonate, soit 3 molécules au moins de chacun. Le réactif n'est totalement absorbé qu'après 4 jours et plus. Une substance brune, puis jaune, s'est rassemblée au fond du liquide; l'alcool en extrait quelques décigrammes à peine d'orthophénylèneguanidine. La partie principale est purifiée selon le mode décrit déjà, par filtration sur noir et reprécipitation de la solution alcaline avec la quantité calculée d'acide.

Le produit, après deux opérations semblables et des lavages prolongés à l'eau distillée, est sensiblement pur; on peut le faire cristalliser dans l'acide acétique glacial par refroidissement ou évaporation. Les cristaux sont ensuite lavés à l'eau et bien séchés. A l'analyse ils paraissent bien répondre à la formule

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\right\rangle C\begin{matrix}=N\\ \diagdown CO-NH\end{matrix}\rangle CO.$$

(1) Page 189.

Analysè. — *a.* Matière : $0^g,1504$. Volume d'azote : $36^{cm^3},5$. Pression : 755^{mm}. Température : 18°.

Azote pour 100	....	27,78
»	calculé pour $C^9H^6O^2N^4$.	27,72

b. Matière : $0^g,1158$. Acide carbonique : $0^g,2269$. Eau : $0^g,032$.

Carbone	pour 100	....	53,43
Hydrogène	»	....	3,07
Carbone	»	calculé pour $C^9H^6O^2N^4$.....	53,46
Hydrogène	»	»	2,93

II. — Dans la préparation précédente, on peut substituer à l'orthophénylènediamine l'orthophénylèneguanidine, en employant seulement 2 molécules ou un peu plus des autres réactifs. La réaction suit la même marche, s'achève un peu plus vite et fournit avec de bons rendements le même produit.

Analyse. — Matière : $0^g,1373$. Volume d'azote : $33^{cm^3},5$. Pression : 759^{mm}. Température : 20°.

Azote pour 100	....	27,60
»	calculé pour $C^9H^6O^2N^4$.	27,72

III. — Enfin, mais c'est plutôt une preuve de la constitution de ce corps qu'un mode d'obtention pratique, on le produit encore par condensation du biuret et de l'orthophénylèneguanidine. Si l'on triture ensemble 6^g de celle-ci et $4^g,5$ de biuret sec (cristallisé dans l'alcool), et qu'on chauffe 1 heure vers 180°, jusqu'à disparition des vapeurs ammoniacales, le résidu, épuisé par la potasse à 10 pour 100 tiède, s'y dissout en grande partie; il ne reste guère insoluble que $1^g,6$ à $1^g,7$ d'une matière grise amorphe infusible, qui n'a pas été examinée de plus près. La solution alcaline précipite par les acides, dont on sature ensuite l'excès par du bicarbonate de potasse, et l'on recueille ainsi $4^g,6$ d'imidodicarbonylorthophénylèneguanidine. On en retrouve encore quelques décigrammes dans les eaux mères concentrées.

Analyse. — Matière : $0^{g},2743$. Volume d'azote : $66^{cm^3},7$.

Pression : $739^{mm},3$. Température : 18°.

Azote pour 100	27,30
» calculé pour $C^9H^6O^2N^4$.	27,72

Propriétés. — L'analyse montre l'identité de ces trois produits d'origines diverses. Précipitée ainsi de ses dissolutions alcalines, la substance, après dessiccation, est une poudre incolore d'aspect amorphe ne fondant que fort au-dessus de 320°, à peu près insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool même bouillant, insoluble dans le benzène et le chloroforme, soluble dans les acides sulfurique et acétique purs. Ce dernier la dissout assez abondamment à chaud et la dépose par refroidissement ou évaporation en prismes microscopiques aplatis ou tablettes incolores; ces cristaux retiennent de l'acide et ne le perdent que par des lavages à l'eau ou par une longue exposition à l'air.

Les acides étendus froids ne la dissolvent pas, mais à chaud, il en passe dans les acides sulfurique et chlorhydrique à 3 pour 100 des quantités notables; ces solutions cependant ne sont pas durables, déposent à la longue, après refroidissement, la plus grande partie de la matière qu'elles contiennent, et il n'a pas été possible d'en retirer des sels définis de l'imidodicarbonylorthophénylèneguanidine. Avec les bases, au contraire, elle en donne qui sont stables et peuvent s'isoler : $2^{g},8$ de potasse en lessive étendue, même à froid, suffisent à faire passer en dissolution permanente 10^{g} de la substance, et, des liqueurs un peu brunes qui en proviennent, il est facile par évaporation d'obtenir des cristaux d'un sel de potassium, en aiguilles incolores; leur teneur en métal, comme la solubilité aux alcalis, indique que l'imidodicarbonylorthophénylèneguanidine joue le rôle d'acide monobasique.

Analyse. — Matière : 0g,1088. Sulfate de potasse : 0g,0389.

Oxyde de potassium (K^2O) pour 100	19,47
» calculé pour $C^9H^8O^2N^4K$.	19,58

Des essais cryoscopiques dans le phénol ou l'acide acétique ([1]) ont établi le poids moléculaire; il concorde avec ces résultats :

Poids de matière..................................	0g,1742
Poids du phénol..................................	17g
Dépression moléculaire du phénol (déterminée directement)..	77,6
Abaissement du point de congélation...............	0°,43
Poids moléculaire $\frac{0,1742 \times 100 \times 77,6}{0,43 \times 17}$	196
Poids moléculaire calculé pour $C^9H^6O^2N^4$..........	202

Les acides n'ont guère sur lui d'autre action que celle qu'on a dite. Il a été soumis au contact d'acide chlorhydrique concentré bouillant qui en dissout un peu, pendant plus de 1 heure, sans subir de modification : l'acide ayant été évaporé à sec, le résidu lavé à l'alcool et à l'eau ne leur abandonne aucun produit nouveau et présente à l'analyse la même composition. D'autre part, en dissolution dans l'acide acétique cristallisable contenant de petites quantités d'eau, il a été porté à l'ébullition pendant 2 heures, et maintenu 3 heures autour de 100°; il recristallisait intact par refroidissement, et en évaporant à sec la liqueur mère on en retrouvait la plus grande partie non attaquée ([2]); cependant, en épuisant à l'eau ce résidu d'éva-

([1]) On pouvait craindre que la faible basicité du composé étudié ne troublât la détermination cryoscopique, dans un acide relativement fort comme l'acide acétique; cependant on a obtenu les mêmes résultats qu'avec le phénol.

([2]) Le poids est presque égal à celui dont on est parti; l'analyse permet de constater l'inaltérabilité du produit.

Analyse. — Matière : 0g,282. Volume d'azote : 67cm³,7. Pression : 749mm,1. Température : 17°.

Azote pour 100........................	27,57
» calculé................	27,72

poration, et en saturant ensuite par un alcali, il a été possible de séparer des traces d'un corps basique cristallin fusible à 220°, en trop petites masses pour être soumis à l'analyse, et qui est probablement de l'orthophénylèneguanidine.

La résistance de la molécule n'est pas moins marquée à l'égard de l'acide nitreux. Qu'on place l'imidodicarbonylorthophénylèneguanidine en suspension dans une liqueur chlorhydrique ou sulfurique, dans laquelle une partie se dissout [1], ou qu'on la mette en solution dans l'acide acétique cristallisable, et qu'on y mêle soit à chaud, soit à froid, un nitrite en excès, on la retrouve avec ses propriétés et sa composition centésimale, même après une action prolongée de l'acide nitreux. Toutefois, en traitant lentement pendant 3 heures une solution acétique chaude par des additions répétées de nitrite de soude concentré, lorsqu'après avoir séparé le corps non transformé qui se déposa d'abord, on évapora l'acide et lava le résidu sec à l'eau et à l'alcool, on trouva dans celui-ci de très petites quantités d'un corps qui, d'après son point de fusion de 307°-310°, la facilité de sa sublimation, ses autres propriétés et sa richesse en azote, devait être de l'orthophénylèneurée.

Analyse. — Matière : $0^{g},1410$. Volume d'azote : 26^{cm^3}.
Pression : 755^{mm}. Température : 16°.

Azote pour 100	21,22
» calculé pour $C^7H^6ON^2$..	20,895

Celle-ci provenait sans doute de l'action de l'acide nitreux sur l'orthophénylèneguanidine qui se forme par l'effet de l'acide acétique lui-même.

Action de la baryte. — Si ce composé est assez indifférent aux acides, il est beaucoup plus sensible aux réac-

---

(1) A chaud, elle se dissout en totalité si l'acide est en excès suffisant.

tifs alcalins ; ils lui font subir la dégradation qui vient d'être observée, à un faible degré, sous l'influence de l'acide acétique. On s'en convainc facilement en le faisant bouillir pendant 1 heure avec un excès de potasse caustique à 20 ou 25 pour 100; on remarque un dégagement d'ammoniaque, et, en concentrant, on voit cristalliser de l'orthophénylèneguanidine.

La scission de la molécule est particulièrement nette, lorsqu'on mélange avec de l'eau de baryte chaude à 40 pour 100 l'imidodicarbonylorthophénylèneguanidine, et qu'on porte à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, c'est-à-dire 2 heures; on reconnaît, si l'on a pris soin de condenser ce gaz, que, pour 5^g du dérivé guanidique mêlé à 100^g d'eau de baryte, la quantité en a atteint $0^g,36$ (1); en même temps, le liquide a déposé du carbonate de baryte, qu'on peut isoler en filtrant rapidement la liqueur bouillante, le plus possible à l'abri de l'air, et lavant à l'eau distillée : on en retrouve près de 9^g; enfin, un courant d'acide carbonique à chaud ayant précipité la baryte restée en solution, le carbonate séparé est lavé à l'alcool, tandis que, de son côté, l'eau mère est évaporée à sec et son résidu épuisé aussi par l'alcool; ces deux liqueurs alcooliques abandonnent enfin à l'évaporation $4^g,4$ de paillettes fusibles à 222°, d'orthophénylèneguanidine, identifiées par l'analyse.

Analyse. — Matière : $0^g,0854$. Volume d'azote : $23^{cm^3},9$. Pression : 755^{mm}. Température : 17°.

Azote pour 100	32,04
» calculé pour $C^7H^7N^3$...	31,57

Les quantités recueillies de ces divers produits correspondent presque théoriquement avec le poids du dérivé qui a été soumis à l'essai.

(1) Dosé par acidimétrie.

Ces diverses expériences, sans établir d'une manière complète la constitution supposée de l'imidodicarbonylorthophénylèneguanidine, lui donnent cependant une forte probabilité. On peut en déduire une autre conclusion : c'est qu'en raison de la tendance si marquée de l'orthophénylènediamine à former des chaînes fermées latérales, il est peu d'espoir de parvenir à tirer de cette base une dicyanamide, au moins par les méthodes qui sont aujourd'hui à notre disposition, et je n'ai pas cru devoir pousser plus loin mes recherches dans cette direction.

CHAPITRE VI.

Cyanamides complexes.

I. — Cyanamidophénylurées.

Paracyanamidophénylurée. — Comme je l'ai mentionné antérieurement ([1]), on obtient cette cyanamide en cherchant à préparer la paraphénylènedicyanamide, aussi bien par digestion du bromure de cyanogène aqueux avec la paraphénylènediamine, que par l'ébullition de la paraphénylènedithiourée en solution alcaline sur de l'oxyde de cuivre.

Il ne peut guère y avoir de doute sur la nature de la substance qui s'est formée dans ces deux réactions.

Elle est, en effet, acide monoatomique; elle ne contient donc vraisemblablement qu'un seul groupe cyanamique. Sous l'influence hydratante des acides, elle donne, en fixant 1 molécule d'eau sur ce groupement, la paraphénylènediurée

$$C^6H^4\begin{cases}NH-CO-NH^2_{(1)}\\NH-CN_{(4)}\end{cases}+H^2O=C^6H^4\begin{cases}NH-CO-NH^2_{(1)}\\NH-CO-NH^2_{(4)}\end{cases}.$$

([1]) *Voir* page 184.

Enfin, sa structure est établie encore, et très sûrement, par un autre mode de formation : elle prend naissance avec grande facilité lorsqu'on cyane la paramidophényl-urée

$$C^6H^4\begin{cases}NH^2{}_{(1)}\\NH-CO-NH^2{}_{(4)}\end{cases}+CNBr$$
$$=C^6H^4\begin{cases}NH-CN_{(1)}\\NH-CO-NH^2{}_{(4)}\end{cases}+HBr.$$

Préparations. — I. — II. — Il n'y a pas lieu d'insister sur les préparations par désulfuration de la dithiourée et par cyanuration de la diamine; les détails de ces opérations ont été donnés à propos de la métaphénylènedicyanamide et s'appliquent exactement au cas actuel; les rendements sont identiques.

Une fois isolée sous forme de petites aiguilles qui, à l'essorage, s'accolent en paillettes brillantes roses ou violacées, on la redissout pour la purifier dans 1 molécule environ de potasse, qu'on a eu soin de faire bouillir d'avance pendant quelques minutes, et l'on étend d'eau distillée bouillie; on filtre sur noir animal pour décolorer et additionne d'un peu de bisulfite de soude; ces précautions ont pour but de soustraire le produit à l'oxydation par l'air, qui le colorerait en bleu ou en violet. On le précipite alors par l'acide chlorhydrique très étendu ou l'acide acétique. Si l'on a opéré sur des liqueurs suffisamment diluées, et n'en renfermant guère que $0^g,2$ par litre, on le recueille en belles aiguilles souples incolores et brillantes, bleuissant faiblement dans l'air à la longue.

III. — On peut cyaner aussi la paramidophénylurée. Cette amine est très soluble dans l'eau ([1]). A sa solution à 2 et 3 pour 100 on ajoute un peu plus de 1 molécule de bromure de cyanogène. Au bout de 10 minutes commencent déjà à se déposer de petites aiguilles aplaties, un

---

([1]) Schiff et Ostrogowich, *Liebig's Ann.*, t. CCXCIII, p. 375.

peu violacées, dont la quantité augmente pendant 5 ou 6 heures. Pour 5^g de base initiale on en possède alors à peu près $5^g,5$, qu'on peut purifier comme il vient d'être exposé. Elles sont en tout semblables aux cristaux issus des opérations précédentes.

Propriétés. — Elles sont insolubles dans l'eau froide et peu solubles dans l'eau bouillante, peu aussi dans le benzène et l'éther, davantage dans l'alcool. Elles sont entièrement solubles dans une quantité d'alcali correspondant à 1 molécule, soit 2^g de potasse à 20 pour 100 pour $6^g,25$. Ces solutions, si la liqueur est exempte d'oxygène dissous, sont faiblement jaunes, et se colorent en violet par agitation à l'air.

Brusquement portées vers 255°, elles fondent très partiellement en se décomposant et se solidifient aussitôt après en une masse brune, qui reste infusible jusqu'au delà de 320°; déjà dès 225°, elles paraissent se ramollir et se détruire lentement. Elles ne peuvent être fondues que bien au-dessus de 310° si on les échauffe progressivement; elles prennent alors, lorsqu'on arrive au voisinage de 225°-230°, une teinte vert clair. Leur composition répond à la formule

$$CN - \underset{(1)}{NH} - C^6H^4 - \underset{(4)}{NH} - CO - NH^2$$

de la paracyanamidophénylurée.

Analyse. — *a.* Matière : $0^g,2742$. Volume d'azote : $78^{cm^3},2$. Pression : 753^{mm}. Température : 24°.

Azote pour 100		31,62
»	calculé pour $C^8H^8ON^4$..	31,82

b. Matière : $0^g,2980$. Acide carbonique : $0^g,5950$. Eau : $0^g,125$.

Carbone	pour 100		54,45
Hydrogène	»		4,66
Carbone	»	calculé pour $C^8H^8ON^4$.....	54,55
Hydrogène	»	»	4,55

Action de l'acide chlorhydrique. — Cette substance se dissout assez abondamment à froid dans l'acide chlorhydrique concentré. Si l'on porte au bain-marie une de ces solutions à 10 pour 100, on voit presque immédiatement reprécipiter, en poids égal à celui qu'on a employé, des paillettes à éclat argenté, incolores, insolubles dans les acides et les alcalis, à peu près insolubles aussi dans l'alcool et les autres dissolvants, et qui enfin, par le chauffage, charbonnent sans fondre. Elles sont semblables en tous ces points à la paraphénylènediurée de Lellmann ([1]). L'analyse, après des lavages répétés à l'eau et aux alcalis, achève l'identification.

Analyse. — Matière : $0^{g},2186$. Volume d'azote : $55^{cm^3},4$. Pression : 751^{mm}. Température : 22°.

Azote pour 100	28,32
» calculé pour $C^8H^{10}O^2N^4$.	28,86

MÉTACYANAMIDOPHÉNYLURÉE. — La cyanuration de la métamidophénylurée est le seul moyen qui permette l'obtention de cette cyanamide, la thiourée correspondante n'existant pas. Dans le cas d'ailleurs où on la posséderait, le risque serait trop grand de la détruire entièrement dans la désulfuration en liqueur alcaline, et cette seconde méthode serait sans doute inutilisable.

Préparation. — La préparation est calquée sur celle du dérivé para à partir de la paramidophénylurée, mais il est bon d'ajouter du bicarbonate à la solution de l'amidourée. La purification du produit est moins délicate, et l'on obtient de bons résultats par de simples cristallisations dans l'alcool ou dans l'eau bouillante; les rendements sont aussi bons.

Propriétés. — Ce sont de petits cristaux incolores, prismatiques, un peu ternes, solubles dans l'alcool, peu

([1]) LELLMANN, *Liebig's Ann.*, t. CCXXI, p. 14.

dans l'eau à froid, assez à chaud, peu aussi dans le benzène, l'éther ou le chloroforme. Ils fondent à 210° assez nettement en se décomposant. Ils ont une saveur sucrée très prononcée. Leur teneur en azote est bien celle de la métacyanamidophénylurée

$$CN - \underset{(1)}{NH} - C^6H^4 - \underset{(3)}{NH} - CO - NH^2.$$

Analyse. — Matière : $0^g,0989$. Volume d'azote : $27^{cm^3},2$. Pression : 750^{mm}. Température : 17°.

Azote pour 100	....	31,48
»	calculé pour $C^8H^8ON^4$..	31,82

Cette cyanamide se dissout dans une quantité équimoléculaire d'alcali, ce qui la suppose monoatomique, et reprécipite par les acides.

Action des acides. — Elle est insoluble dans les acides dilués et se dissout dans les acides concentrés. Portée quelques minutes à l'ébullition, la solution chlorhydrique dépose, lorsqu'on la dilue, comme celle de métadicyanamide dans les mêmes conditions, de la métaphénylènediurée de Warder ([1]), en aiguilles fusibles par projection à 258°, infusibles par chauffage lent.

II. — Cyanamidoacétanilides.

Pour obtenir ces corps, la cyanuration directe est encore l'unique voie qui soit accessible, pour les raisons que j'ai exposées à propos des cyanamidourées. Un seul des isomères de cette série a été isolé, le méta, comme étant celui dont la préparation offrait le moins de chance de complications et cependant capable de donner plus tard des composés définis par copulation.

([1]) *Voir* page 184.

MÉTACYANAMIDOACÉTANILIDE. — *Préparation.* — Les détails de cette opération et de la purification sont exactement ceux de la dernière préparation décrite. Les rendements sont aussi fort bons, 90 pour 100 de la théorie.

Propriétés. — Après cristallisation dans l'alcool coupé d'un peu d'eau, la cyanamidoacétanilide se présente en aiguilles minces, un peu larges, brillantes, incolores, fusibles à 205°-207°; elles sont facilement dissoutes par l'alcool, l'acétone, assez solubles dans l'eau, surtout à chaud, peu dans l'éther. La composition est celle que demande la formule

$$CN - \underset{(1)}{NH} - C^6H^4 - \underset{(3)}{NH} - CO - CH^3.$$

Analyse. — Matière : $0^g,1436$. Volume d'azote : $30^{cm^3},7$. Pression : $748^{mm},3$. Température : 21°.

Azote pour 100	23,94
» calculé pour $C^9H^9ON^3$	24,00

Sa solubilité dans les alcalis est celle que laisse prévoir cette constitution monoatomique : la potasse en solution à 5 pour 100 en dissout un peu plus de trois fois son poids, comme le veut le calcul.

Action des acides. — En solution alcoolique, bouillie avec un demi-volume d'acide chlorhydrique à 15 pour 100 pendant 20 minutes, elle dépose, par élimination de l'alcool et addition d'eau, le poids correspondant de métacétamidophénylurée de Schiff et Ostrogowich [1] en aiguilles incolores fusibles à 225°.

III.

J'ai tenté de préparer une cyanamidobenzamide et un cyanamidobenzoate d'éthyle, en traitant par le bromure

(1) *Liebig's Ann.*, t. CCXCIII, p. 383.

de cyanogène la métamidobenzamide et le métamidobenzoate d'éthyle, mais dans les deux cas je suis retombé sur l'acide cyanamidobenzoïque de Traube ([1]), par suite d'une saponification du groupe amide ou éther, simultanée à la cyanuration. Cet acide fut identifié par l'analyse.

Analyse. — Matière : $0^{g},1093$. Volume d'azote : $16^{cm^3},9$. Pression : 754^{mm}. Température : 20°.

Azote pour 100	....	17,54
»	calculé pour $C^8H^6O^2N^2$...	17,28

DEUXIÈME PARTIE.

PROPRIÉTÉS NOUVELLES DES CYANAMIDES AROMATIQUES MONOATOMIQUES.

Aux propriétés des cyanamides aromatiques monosubstituées qui ont été rappelées au début de ce travail ([2]), il convient d'en ajouter quelques autres, qu'il m'a été donné de découvrir à l'occasion de ces recherches. Je réunis dans le présent Chapitre certaines d'entre elles, qui ne m'ont pas conduit à la préparation de corps nouveaux, et je réserve, pour en former une partie spéciale, l'étude de leur action sur les diazoïques, plus féconde à ce point de vue.

Les réactions dont je veux ici parler sont de celles qu

([1]) *Ber.*, t. XV, p. 210.

([2]) *Voir* p. 148.

sont dues au caractère non saturé du groupe nitrile dans les cyanamides.

Action de l'hydroxylamine. — Il faut rapprocher la façon dont elles se comportent à l'égard de l'hydroxylamine de leur action sur les amines et l'ammoniaque ([1]). Elles ne fournissent pas avec ce réactif de nouvelles classes de corps, mais elles subissent par son influence des modifications qui peuvent être utilisées de différentes manières. Ces modifications sont de deux sortes : la plus grande partie de la cyanamide est simplement transformée en urée monosubstituée, par adjonction d'eau, comme sous l'influence des acides

$$R - NH - CN + H^2O = R - NH - CO - NH^2;$$

mais, en même temps, une quantité appréciable en est toujours ramenée à l'état d'amine, par suite d'une hydratation plus prononcée,

$$R - NH - CN + 2H^2O = R - NH^2 + CO^2 + NH^3.$$

Ainsi, 10^g de paratolylcyanamide ayant été dissous dans 250^{cm^3} d'alcool à 80 pour 100 et mis en contact avec 7^g de chlorhydrate d'hydroxylamine et autant de carbonate de soude, quantités qui correspondent à un petit excès d'hydroxylamine, il se déposa, après deux ou trois jours d'abandon à la température ordinaire, des cristaux de paratolylurée fusibles à 181°, dont la quantité augmenta encore quelque temps ([2]); ce durant, se dégageaient de l'azote et de l'acide carbonique. De l'ammoniaque apparut dans la liqueur, pendant que l'hydroxyl-

---

([1]) *Voir* p. 150.

([2]) *Analyse.* — Matière : $0^g,2513$. Volume d'azote : $41^{cm^3},4$. Pression : 752^{mm}. Température : 18°.

Azote pour 100		18,82
»	calculé pour $C^8H^{10}ON^2$	18,66

amine en disparaissait. Le dépôt semblant achevé, l'alcool fut évaporé, après une semaine environ. Le résidu était en grande partie de la paratolylurée; mais on en sépara, soit par un lavage au benzène, soit par épuisement à l'acide chlorhydrique faible, de la paratoluidine en petites quantités, à peu près $0^g,7$, tandis que le poids de l'urée recueillie atteignait un total de 9^g.

L'amine libérée fut aisément identifiée par son point de fusion 45°, et celui de son dérivé acétylé 153°.

La production d'urée, dans ces conditions, est explicable si l'on admet qu'il se forme d'abord un homologue de l'oxyguanidine de Prœtorius et Seidler [1], qui se détruirait ensuite par hydratation en régénérant de l'hydroxylamine; à son tour celle-ci se décomposerait. Parmi les produits habituels de sa destruction se trouvent l'azote et l'ammoniaque [2]:

$$C^7H^7-NH-CN+NH^2-OH=C^7H^7-NH-C\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown NOH\end{matrix},$$

$$C^7H^7-NH-C\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown NOH\end{matrix}+H^2O$$
$$=C^7H^7-NH-CO-NH^2+NH^2OH.$$

La manière dont l'amine a pris naissance est moins compréhensible; elle semble due aussi à une réaction directe de l'hydroxylamine sur la cyanamide, car l'urée ne peut être attaquée dans les conditions de cette expérience et l'hydroxylamine est sans action sur elle; peut-être encore provient-elle d'un mode de décomposition spécial de l'oxyguanidine intermédiaire; mais, comme

(1) Prœtorius et Seidler, *J. für prakt. Chem.*, 2e série, t. XXI, p. 132. Depuis ces essais, Braun et Schwarz (*Ber.*, t. XXXVI, p. 3660) sont parvenus à obtenir des oxyguanidines substituées par action de l'hydroxylamine sur les cyanamides, mais seulement à partir des cyanamides disubstituées.

(2) Lossen, *Zeitschrift für Chemie*, 2, t. I, p. 551.

celle-ci n'a pu être isolée, il n'est pas possible de se prononcer actuellement sur la question.

Action de l'hydrazine. — C'est encore l'urée que fournit l'action des sels d'hydrazine, et probablement par un mécanisme tout comparable au précédent. La réaction paraît plus régulière dans ce cas, et l'on ne retrouve pas d'autre produit. Ainsi, pour la phénylcyanamide, on obtint les résultats suivants : 10g en furent dissous dans l'alcool à 93° avec 5g de chlorhydrate d'hydrazine, et bouillis pendant une heure ou une heure et demie au réfrigérant à reflux, puis l'alcool fut distillé aux trois quarts. En étendant d'eau le résidu, se déposent des cristaux très purs de phénylurée, fusibles à 147° sans autre recristallisation, et bien reconnaissables à tous leurs caractères (1). Le rendement est presque quantitatif et atteint ici 9g,5; on en retrouve encore quelque peu en évaporant l'alcool subsistant dans l'eau mère. L'hydrazine n'a pas été dosée dans ce liquide, mais elle s'y reconnaît encore en grande abondance.

Action de l'eau oxygénée. — J'ai reconnu encore que dans les cyanamides, comme dans les nitriles qu'a étudiés Radzizewsky (2) à ce point de vue, l'eau oxygénée aussi peut introduire les éléments d'une molécule d'eau et conduire à l'urée, tout en dégageant son oxygène atomique :

$$R - NH - C \equiv N + H^2O^2 = R - NH - CO - NH^2 + O.$$

Cette réaction n'est pas aussi rapide que sur les nitriles vrais, et l'on ne peut l'accélérer par l'action de la chaleur,

---

(1) *Analyse.* — Matière : 0g,241. Volume d'azote : 42cm³,7. Pression : 751mm,2. Température : 21°.

Azote pour 100	19,92
» calculé pour $C^7H^8ON^2$	20,32

(2) Br. Radzizewsky, *Ber.*, t. XVIII, p. 355.

même modérée, car l'élévation de la température favorise ici des transformations secondaires, qui masquent en partie la réaction principale et la rendent moins nette; elles sont décelées par un brunissement de la masse et l'odeur des carbylamines.

Ainsi, 10^g de métaxylylcyanamide dissous dans 150^{cm^3} de potasse caustique à 5 pour 100, puis additionnés de 125^{cm^3} d'eau oxygénée à 12 volumes, se troublent après quelques minutes, tandis que d'abondantes bulles d'oxygène s'en dégagent. Le dépôt augmente et se poursuit plusieurs jours, si l'on prend soin de rajouter de l'eau oxygénée au fur et à mesure qu'elle disparaît de la solution; l'alcalinité de celle-ci en active la décomposition et oblige à la renouveler assez souvent.

En une semaine, on peut recueillir 5^g à 6^g du composé formé; la quantité en croît encore par la suite, mais avec plus de lenteur, la dilution des réactifs étant accrue. Si l'on interrompt cette action avant la transformation totale, on reconnaît, en acidulant la liqueur, qu'elle contient encore la cyanamide non transformée.

Le produit isolé, recristallisé dans l'alcool, fond à 207°, est soluble dans l'alcool, un peu dans l'éther et insoluble dans l'eau; il présente les autres caractères, ainsi que la composition de la métaxylylurée de Walther et Wlodkowsky (1).

Cette réaction est moins rapide encore pour les cyanamides plus simples; pour la phénylcyanamide, on ne s'aperçoit de la formation de phénylurée qu'après plusieurs heures de contact; au contraire, les cyanamides

(1) *J. f. prakt. Chem.*, 2e série, t. LIX, p. 276.

Analyse. — Matière : $0^g,231$. Volume d'azote : $33^{cm^3},75$. Pression : $755^{mm},8$. Température : 14°.

Azote pour 100		17,09
»	calculé pour $C^9H^{12}ON^2$	17,07

plus compliquées semblent plus actives à ce point de vue, et la pseudocumidylcyanamide, la métanitrophénylcyanamide et même la benzènazophénylcyanamide décrite plus bas s'hydratent par l'eau oxygénée en un temps sensiblement plus court que la métaxylylcyanamide.

Action des composés diazoïques. — L'aptitude des cyanamides à entrer en copulation avec les diazoïques a déjà été mentionnée au début de ces lignes; dès les préliminaires de mon travail, je m'étais proposé d'insister plus particulièrement sur l'étude de cette réaction, et c'est dans le but de la généraliser que furent isolés les corps décrits dans les Chapitres précédents. Les suivants sont consacrés à l'examen de la réaction elle-même et de ses produits. En raison de l'importance des résultats acquis dans cette part de mes recherches, il m'a semblé nécessaire de les réunir sous un titre spécial qui formera la troisième Partie de ce Mémoire.

TROISIÈME PARTIE.

ACTION DES COMPOSÉS DIAZOÏQUES SUR LES CYANAMIDES AROMATIQUES.

INTRODUCTION.

Possédant un nombre assez important de cyanamides variées, et leur connaissant quelques propriétés nouvelles commodes pour les caractériser, je pus aborder utilement le problème primitif que je m'étais posé : rechercher si une action chimique est possible entre ces cyanamides et les composés diazoïques, préciser dans quelles conditions, et en décrire les produits.

Essais préliminaires. — Il parut tout d'abord que, pour amener à réagir ensemble ces substances, un mode opératoire s'imposait manifestement, celui par lequel on parvient, d'une façon très générale, à copuler les diazoïques aux corps électro-négatifs faibles, phénols simples ou substitués, carbures nitrés gras, éthers maloniques (¹), cyanacétiques, etc.; il fallait, semblait-il, dissoudre les cyanamides dans un alcali, de manière à en former un sel soluble, et y mélanger ensuite le sel du diazonium à basse température. Ce point de vue se trouva confirmé par le fait; l'emploi de la cyanamide sous la forme de sel est indispensable, et, si les cyanamides de la série grasse ne se prêtent pas à l'expérience, comme on le verra, cela s'observe nettement avec les cyanamides aromatiques. Le sel diazonium neutre n'a aucune action sur la solution aqueuse des cyanamides libres, mais il entre au contraire en réaction avec elles, et complètement dès qu'on ajoute au mélange la quantité d'alcali suffisante pour les saturer (²).

L'essai fut d'abord tenté sur la cyanamide ordinaire et sur les cyanamides monosubstituées aliphatiques. Il eût dû conduire avec la première à la production du corps que Wollf et Lindenhayn (³) ont obtenu, peu après le début de mes recherches (⁴), comme résultat de la soudure des cyanures alcalins à la benzènazoimide

$$C^6H^5-N\begin{smallmatrix}\diagup N\\ \|\\ \diagdown N\end{smallmatrix} + K-CN = C^6H^5-N=N-N\begin{smallmatrix}\diagup K\\ \diagdown CN\end{smallmatrix}.$$

Mais, en mêlant une solution neutre de chlorure de dia-

(¹) Pour ceux-ci, dans quelques cas, on préfère opérer en liqueur acétique (Favrel, *Bull.*, t. XXVII, p. 193 et 200).

(²) L'hydrate de diazobenzol libre réagit cependant sur la cyanamide libre, mais avec lenteur. Le produit est le même que dans l'action du chlorure diazoïque sur la cyanamide sodée.

(³) Wollf et Lindenhayn, *Ber.*, t. XXXVII, p. 2374.

(⁴) Pierron, *Bull.*, t. XXVII, p. 785.

zobenzol et une de cyanamide contenant une molécule de potasse, le seul résultat, même après plusieurs heures, fut un dépôt lent et rare de paraoxyzobenzol, reconnaissable à son point de fusion de 150°-152°, à sa solubilité dans l'alcool et les alcalis, en brun rouge, à la forme prismatique de ses cristaux; un dégagement d'azote, une odeur de phénol accompagnaient son apparition, signalant comme elle la décomposition du diazoïque; ce dernier, par conséquent, n'avait pas été combiné. Sa présence, au reste, est facile à montrer dans le liquide longtemps après le mélange, en le versant dans la solution alcaline d'une cyanamide aromatique qui précipite aussitôt; et l'on peut se convaincre, d'autre part, que la cyanamide aussi subsiste intacte, en la séparant sous la forme de son sel d'argent, jaune, insoluble dans l'ammoniaque.

Par une digestion prolongée de ce même sel d'argent de la cyanamide au sein de la dissolution du chlorure de diazobenzol, on ne parvient pas davantage à provoquer leur union.

Même insuccès avec la méthyl, l'éthylcyanamides et même la benzylcyanamide, dans des conditions semblables.

Au contraire, si, laissant les alcoylcyanamides, ce sont des arylcyanamides qu'on met en œuvre, leur union aux diazoïques devient très facile; même ce paraît être là une propriété générale des cyanamides aromatiques vraies, c'est-à-dire dont le groupe fonctionnel est relié directement à un noyau, mais sous cette condition pourtant, que leur caractère acide soit relativement faible; lorsqu'il s'accentue, la faculté de fixer les résidus diazoïques disparaît.

Mécanisme de la réaction. — Les cyanamides, dans ce mode d'action, semblent participer à la fois des phénols et des amines aromatiques. Si, comme pour les premiers, la présence d'alcali est utile à la copulation, la

combinaison formée d'abord paraît être, comme avec les secondes, un corps diazoïque, un diazocyanamidé, qui se transpose rapidement ensuite en un paramidoazoïque cyané ; le résidu diazoïque s'est fixé en premier lieu sur l'azote voisin du groupement nitrile; puis il s'est porté sur le noyau, en para généralement, comme dans la transformation des diazoamidés en azoamidés, mais avec beaucoup plus de vivacité, si bien qu'on ne peut parvenir à isoler que le dernier terme de la réaction

$$C^6H^5-N=N-Cl+\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{N}}K-C^6H^5=KCl+C^6H^5N=N-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{N}}-C^6H^5$$

$$\rightarrow C^6H^5-N=\underset{(1)}{N}-\underset{(4)}{C^6H^4}-NH-CN.$$

Cette interprétation du phénomène rend compte d'observations qui établissent avec grande probabilité l'existence de ce diazoamidé cyané intermédiaire, quoique tous les composés nouveaux recueillis soient sans conteste des azocyanamidés, ou en dérivent directement.

Ainsi, au moment même du mélange des solutions, il se précipite un corps qui n'a pas l'apparence de celui qu'on retire finalement de la réaction; il est généralement d'une teinte plus claire, qui se perçoit aisément sur les premières portions, et se fonce par la suite.

La copulation s'accompagne presque toujours, même faite à une température inférieure à 0°, d'un dégagement d'azote parfois peu abondant, mais toujours appréciable, indice de la décomposition d'un corps instable probablement de structure diazoïque; ce n'est cependant pas le diazoïque employé, car celui-ci subsisterait dans un milieu aussi refroidi, et ce ne peut être davantage le paraazocyanamidé recueilli finalement, composé de stabilité complète. Les autres produits fixes de cette destruction rendent la purification et la cristallisation de ce

dernier bien souvent pénibles, sans qu'on ait pu réussir à à les caractériser nettement.

Enfin, mieux encore, si l'isomérisation du diazocyanamidé supposé se trouve entravée, comme cela doit avoir lieu lorsque la position para est déjà occupée dans la cyanamide, celle-ci ([1]) se comporte à l'égard du diazoïque tout différemment des autres; on constate bien, lorsque sa nature peu électro-négative permet la copulation, la formation d'un nouveau produit; mais, à peine entrevu, il se détruit entièrement en perdant tout l'azote provenant du diazoïque, et ce n'est que par l'examen des résidus de la décomposition qu'on peut acquérir une idée de sa constitution. Cette instabilité, la forme même de cette désagrégation rappellent de très près ce qu'on observe chez les composés diazoïques ou diazoamidés.

Si, par exemple, on dissout $13^{g},5$ de paratolylcyanamide dans $5^{g},7$ de potasse diluée, et qu'en les maintenant à la température de la glace, on y verse une solution de $14^{g},3$ du chlorure de diazobenzène bien neutre ([2]) à cette même température, il se précipite aussitôt une substance solide jaune brun d'apparence pulvérulente; mais, dès sa formation, elle dégage de l'azote et se rassemble en grumeaux pâteux noirs ou bruns très foncés, qui peu à peu durcissent en une masse compacte poreuse, friable, brun noir. Parfois, et même à 0°, de petites explosions se produisent dans la matière en voie de destruction. Pour éviter qu'en examinant le résultat de cette réaction il ne restât, mélangées aux produits, des quantités appréciables de quelqu'un des réactifs, on séparait des eaux mères, soit par filtration sur un entonnoir refroidi, soit à l'aide de baguettes de verre, le précipité dès qu'il était obtenu, et

([1]) Excepté la β-naphtylcyanamide.

([2]) Comme on le sait, on obtient aisément ces solutions neutres si l'on a soin d'employer un excès d'acide et de nitrite dans la diazotation et qu'on sature ensuite exactement l'acidité libre.

après un lavage sommaire on l'abandonnait, jusqu'à ce que le dégagement gazeux eût cessé, dans l'eau distillée glacée. Celle-ci contenait alors de faibles quantités, $1^g,1$, de paratolylcyanamide et un peu plus, $2^g,6$, de paratolylurée, qu'on isolait par évaporation du liquide dans le vide et séparait l'une de l'autre par un lavage aux alcalis où se dissout la première seule.

La partie solide était de son côté traitée par une lessive alcaline et la colorait en rouge en laissant un reste insoluble; acidulée par l'acide chlorhydrique dilué, la liqueur déposait un corps jaune rouge, cristallisant en prismes dans l'alcool et fondant à 152° : du paraoxyazobenzol, dont le poids atteignait $2^g,6$; dans les eaux mères de cette précipitation se retrouvait par une évaporation prudente encore $1^g,6$ de paratolylcyanamide. Un peu de phénol s'y trahissait par son odeur.

Le résidu laissé par l'alcali était partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'alcool; il contenait de l'azote, mais on ne put en retirer aucun produit défini par ces dissolvants; ceux-ci laissent finalement une masse charbonneuse noire assez considérable, à peu près insoluble, de 12^g à 14^g.

Très vraisemblablement, le corps instable précipité lors du mélange des réactifs est la benzènediazoparatolylcyanamide

$$C^6H^5 - N = N - \overset{(1)}{N}\begin{cases} C^6H^4 - \underset{(4)}{CH^3} \\ CN \end{cases};$$

en se décomposant au contact de l'eau, elle donnerait en tant que diazoïque (¹) ou diazoamidé (²) de l'azote, du

(¹) GRIESS, *Liebig's Ann.*, t. CXXXVII, p. 67; MULLER et HAUSER, *Comptes rendus*, t. CXIV, p. 549, 669, 760 et 1438; *Bull.*, t. IX, p. 353; HIRSCH, *Ber.*, t. XXIV, p. 325.

(²) Les diazoamidés se décomposent ainsi en liqueur acide (MELDOLA et STREATFIELD, *Chem. Society*, t. LI, p. 434, et t. LV, p. 412).

phénol et de la tolylcyanamide

$$C^6H^5-N=N-N\langle{}^{C^6H^4-CH^3}_{CN}+H^2O$$
$$=C^6H^5-OH+N^2+NH\langle{}^{C^6H^4-CH^3}_{CN}.$$

Le phénol libéré réagirait à cette température sur la diazocyanamide comme il réagit à chaud sur les diazoamidés ([1]), et en séparerait encore de la paratolylcyanamide, tout en formant du paraoxyazobenzol

$$C^6H^5-N=N-N\langle{}^{C^6H^4-CH^3}_{CN}+C^6H^5.OH$$
$$=C^6H^5-N=N-C^6H^4-OH+NH\langle{}^{C^6H^4-CH^3}_{CN}.$$

Enfin, la cyanamide, issue de l'une ou l'autre de ces réactions, s'hydraterait pour une part en paratolylurée

$$CH^3-C^6H^4-NH-CN+H^2O=CH^3-C^6H^4-NH-CO-NH^2.$$

De la sorte s'expliquerait, par l'hypothèse d'un diazocyanamidé, l'apparition des divers corps définis trouvés parmi les produits ultimes de cette copulation.

La métaxylylcyanamide, la pseudocumidylcyanamide où la position 4 par rapport à l'azote fonctionnel est occupée par un groupe méthyle, et la paraéthoxyphénylcyanamide présentent des réactions semblables. Quant à la β-naphtylcyanamide, son action sur les diazoïques paraît se rapprocher de celle que possèdent les naphtols lorsque la position 4 n'y est pas libre; elle les fixe, dans une position voisine du résidu cyanamique, mais en subissant une condensation interne qui change la nature du produit.

Quand, au contraire, la position para de la cyanamide se trouve sans substitution et que, par suite, l'isomérisa-

([1]) Heumann et Œconomides, *Ber.*, t. XX, p. 372 et 904.

tion du diazoamidé est possible, sa décomposition est peu sensible et le résultat final de la copulation est, avec de bons rendements, le paracyanamidoazoïque correspondant ou un dérivé voisin.

Préparation des paracyanamidoazoïques. — Pour obtenir ces corps, comme du reste dans les essais déjà relatés sur les paracyanamides, le diazoïque nécessaire est préparé suivant les prescriptions classiques de V. Meyer et Ambühl (1), sur lesquelles il est superflu de revenir. Je me contente d'apporter mon attention à ce que la solution en soit bien neutre au moment de son emploi, de façon qu'il n'y ait pas de précipitation de la cyanamide du fait de l'acidité de ce réactif.

D'autre part, la cyanamide est dissoute dans la quantité calculée de potasse caustique étendue. Dans la solution limpide, filtrée au besoin, l'excès d'alcali est éventuellement supprimé par quelques gouttes d'acide dilué. Enfin cette solution est refroidie vers 0° par addition de glace.

Lorsqu'on verse peu à peu le diazoïque dans cette liqueur, on voit se précipiter aussitôt une matière pulvérulente, peu colorée d'abord, qui se fonce ensuite comme il a été dit. Le liquide émet un peu de mousse provoquée par un dégagement d'azote; celui-ci, mesuré, n'excède jamais quelques centimètres cubes et paraît moins abondant à la fin de la réaction qu'au début.

Constitution. — La substance solide ainsi formée est un composé azoparacyanamidé monoatomique; la démonstration en a été faite pour le plus simple de ces corps, la benzènazoparaphénylcyanamide

$$C^6H^5 - N = \underset{(1)}{N} - C^6H^4 \underset{(4)}{-} NH - CN$$

engendrée par le diazobenzol et la phénylcyanamide. Pour

(1) V. Meyer et Ambühl, *Ber.*, t. VIII, p. 1073.

ses homologues ou dérivés, je me suis borné à reproduire seulement quelques-uns des essais les plus probants de cette démonstration.

Tout d'abord, sa nature de cyanamide monosubstituée ou primaire est manifestée par sa capacité de saturation pour les bases; c'est celle d'un acide monoatomique. Dans les sels on peut facilement, comme chez les autres cyanamides, remplacer le métal par un radical acide tel que le benzoyle ou l'acétyle.

A part la formation de sels, les alcalis n'ont pas d'action sur elle. Par contre, sous l'influence des acides, elle s'hydrate sans subir de perte d'azote et se transforme en une azourée par fixation d'eau sur le groupement nitrile

$$C^6H^5 - N = N - C^6H^4 - NH - CN + H^2O$$
$$= C^6H^5 - N = N - C^6H^4 - NH - CO - NH^2.$$

L'eau oxygénée agit de même.

Enfin, si elle est relativement stable à la chaleur et si, portée vers 100° pendant quelques instants, elle ne se modifie pas, au-dessus de cette température elle paraît se polymériser et, pour en obtenir nettement le point de fusion, il faut opérer rapidement.

Toutes ces propriétés supposent une fonction cyanamique primaire. Pour que celle-ci puisse exister dans une molécule créée par copulation entre un diazoïque et une cyanamide monoatomique, il faut que la combinaison formée soit azoïque et non pas diazoïque. Déjà sa stabilité en présence des acides, qui l'hydratent sans la décomposer, est une preuve de cette constitution. Son pouvoir tinctorial en est une aussi. Un composé contenant à la fois un chromophore comme le résidu azoïque et un auxochrome salifiable, le groupe cyanamique, doit être colorant et, en réalité, ce corps teint les fibres textiles.

Enfin c'est bien en azoïque que la nouvelle substance se comporte à l'égard des réducteurs; par fixation d'hy-

drogène elle se rompt en deux amines : aniline et paramidophénylcyanamide; on retrouve celle-ci sous la forme de paramidophénylurée, par suite de l'acidité du milieu, qui hydrate le groupe nitrile. Cette scission nous enseigne en outre la position respective des deux groupes subsistants, azoïque et cyanamique; ils sont placés en para :

$$C^6H^5 - N = N - C^6H^4 - NH - CN + 2H^2 + H^2O$$
$$= C^6H^5 - NH^2 + \underset{(1)}{NH^2} - C^6H^4 - \underset{(4)}{NH} - CO - NH^2.$$

Même indication découle d'ailleurs de la remarque qu'il n'est pas possible d'obtenir des corps analogues à partir des cyanamides parasubstituées.

De ces considérations on peut conclure dès maintenant que le produit issu de la phénylcyanamide et du diazobenzol est la benzènazoparaphénylcyanamide ou cyanamide du paramidoazobenzène.

C'est ce que confirme avec une grande netteté l'action de l'hydroxylamine. J'ai signalé ([1]) que cette base, agissant sur les cyanamides aromatiques, les modifie à la fois en deux sens différents : pour la plus grande partie, elle les hydrate en urée; mais, en même temps, pour une portion moins considérable, elle régénère l'amine dont la cyanamide a été déduite. Or, si l'on fait digérer cette benzènazoparaphénylcyanamide avec de l'hydroxylamine, on découvre dans le produit final des quantités notables d'amidoazobenzène à côté de son urée. Ainsi l'amidoazobenzène et le composé étudié présentent bien les rapports d'amine à cyanamide.

Comme corollaire de cette relation, il restait à passer par synthèse de l'un à l'autre. On y parvient très simplement en soumettant le premier à l'action du chlorure ou

---

([1]) *Voir* p. 214.

du bromure de cyanogène :

$$C^6H^5 - N = N - C^6H^4 - NH^2 + CNCl$$
$$= HCl + C^6H^5 - N = N - C^6H^4 - NH - CN.$$

L'identité du corps obtenu alors avec celui que fournit la copulation ressort de la similitude exacte de leurs propriétés.

Les Chapitres suivants contiennent le détail de ces diverses opérations et la description des azocyanamides ou de leurs dérivés.

CHAPITRE I.

Action du diazobenzol sur les cyanamides aromatiques simples.

A part une anomalie offerte par la β-naphtylcyanamide, toutes les cyanamides aromatiques simples qui ne sont point parasubstituées se comportent à l'égard du diazobenzol de la manière qui vient d'être précisée et donnent naissance, par une réaction des plus claires, à des azoparacyanamides.

Benzènazophénylcyanamide. — *Préparations.* — I. — Pour obtenir ce corps, j'ai opéré sur $12^g,5$ de phénylcyanamide hydratée dissous dans $5^g,6$ de potasse diluée à 500^{cm^3}; j'y ai versé, à 0°, 14^g de chlorure de diazobenzol bien neutre. Il apparut aussitôt un précipité de couleur jaune ou chamois, dont la teinte brunit ensuite; en même temps, surtout au début, se perçoit un léger dégagement d'azote.

Après un repos de 1 heure environ, le précipité a été essoré, puis redissous dans un petit excès de potasse qu'il colorait en brun rouge foncé. Cette solution saline, agitée

avec un peu de benzène ou de noir animal pour en éliminer quelques matières visqueuses, a été ensuite reprécipitée par l'acide chlorhydrique dilué; comme on l'a fait pour la plupart des cyanamides elles-mêmes, il est bon parfois d'en séparer les premières portions un peu goudronneuses. Souvent deux ou trois de ces dissolutions dans les alcalis et de ces reprécipitations sont nécessaires. Le produit a été enfin cristallisé dans environ dix à douze fois son poids d'alcool bouillant.

On a recueilli ainsi 18^g à 20^g d'un corps jaune cuivré en aiguilles aplaties ou lamelles allongées. La teinte des cristaux est plus rouge que celle de la matière précipitée amorphe, qui est jaune; ils fondent à 163°.

II. — Leur synthèse peut être réalisée, mais avec de moins bons rendements, à partir de l'amidoazobenzène. On dissout 10^g de paramidoazobenzène dans 150^{cm^3} d'alcool et y introduit à froid $3^g,25$ de chlorure de cyanogène ou l'équivalent de bromure. Après 24 heures, l'odeur de celui-ci étant en grande partie disparue, le liquide est additionné de potasse en excès et l'alcool séparé. Il cristallise du paramidoazobenzène non modifié, 6^g à 7^g; mais l'alcali qui le baigne reste coloré fortement en rouge brun et, saturé par l'acide acétique, il dépose 2^g ou 3^g d'une substance jaune, cristallisant dans l'alcool en aiguilles cuivrées, fondant à 163° comme celle qu'a livrée la copulation et donnant les mêmes produits d'hydratation et de benzoylation.

Dans l'un et l'autre cas, c'est la benzènazoparaphénylcyanamide

$$C^6H^5 - N = \underset{(1)}{N} - \underset{(4)}{C^6H^4} - NH - CN.$$

Analyse. — *a.* Matière : $0^g,2249$. Volume d'azote : $49^{cm^3},8$. Pression : 742^{mm}. Température : 15°.

Azote pour 100	25,35
» calculé pour $C^{13}H^{10}N^4$.....	25,25

b. Matière : $0^g,2644$. Acide carbonique : $0^g,6767$. Eau : $0^g,1045$.

Carbone	pour 100		70,11
Hydrogène	»		4,39
Carbone	»	calculé pour $C^{13}H^{10}N^4$..	70,27
Hydrogène	»	» ..	4,50

Propriétés. — Peu soluble dans le benzène et le chloroforme à froid, mais sensiblement à chaud,. moyennement dans l'éther, elle l'est beaucoup plus dans l'alcool et l'acétone ; elle se trouve à peu près insoluble dans l'eau, qu'elle colore cependant en jaune.

Elle se dissout facilement dans les alcalis en des liqueurs rouge brun ; pour en mettre $5^g,5$ en solution, il faut employer 140^{cm^3} de potasse caustique à 1 pour 100, ce qui correspond à 1 molécule de base pour 1 molécule de la cyanamide. Sa solution ammoniacale exposée à l'air l'abandonne peu à peu en poudre cristalline.

C'est de cette solution ammoniacale, étendue au demi-millième, que je me suis servi pour des essais de teinture ou encore d'une solution aqueuse de l'azocyanamide, additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque ; j'y ai plongé à chaud, pendant 15 minutes, de petites flottes de soie décreusée, de laine et de coton mordancé au tanin. Toutes se sont teintes en jaune. La nuance est peu brillante, peu foncée et ne présente certainement aucun intérêt pratique.

Ces dissolutions salines peuvent être maintenues longtemps à température assez élevée, même mêlées d'un excès d'alcali, comme de potasse à 30 pour 100, sans marquer de changement ; après 30 minutes d'ébullition avec cette dernière, j'ai pu reprécipiter un échantillon de benzènazophénylcyanamide qui, simplement recristallisé dans l'alcool, se retrouvait tout entier en lamelles fusibles à 163°.

Action des acides. — Elle n'est pas soluble dans les

acides étendus; elle l'est dans les acides concentrés; l'acide chlorhydrique donne avec elle une liqueur rouge violacée qui la reprécipite par l'eau. Si l'on diffère cette précipitation, elle donne un nouveau corps, qu'on obtient aussi quand on fait bouillir l'azocyanamide avec les acides étendus, ou même lorsqu'on la maintient longuement à froid à leur contact.

Ainsi, 5^g dissous dans 100^g d'alcool mêlés de 30^g d'acide chlorhydrique concentré, abandonnés 60 heures à la température du laboratoire, laissent un résidu solide violacé, lorsque l'alcool est évaporé ensuite au bain-marie; additionné d'eau et lavé jusqu'à neutralité, sa teinte vire en jaune; il atteint 5^g environ; le produit cristallise assez facilement dans l'alcool en aiguilles plates, jaunes, à bel aspect mordoré, fusibles à 231°.

Il est peu soluble dans le benzène et le chloroforme, un peu davantage dans l'éther. Il ne l'est pas dans les alcalis dilués ni concentrés, et il résiste à leur action même à température assez élevée; une ébullition prolongée 30 minutes dans de la potasse au cinquième, par exemple, ne lui fait pas subir de transformation. Les acides étendus ne le dissolvent pas non plus; mais les acides concentrés, comme l'acide chlorhydrique du commerce, forment avec lui des solutions d'un rouge cramoisi intense qui se détruisent lorsqu'on les dilue. Cette solution chlorhydrique évaporée laisse des aiguilles violet foncé retenant encore de l'acide et formées probablement d'un chlorhydrate; mais quelques lavages à l'eau le dissocient et la base de ce sel reste seule.

Par sa composition et d'après ces propriétés, ce doit être la *benzènazoparaphénylurée*

$$C^6H^5 - N = N \underset{(1)}{-} C^6H^4 \underset{(4)}{-} NH - CO - NH^2.$$

Analyse. — Matière : $0^g,2028$. Volume d'azote : $41^{cm^3},1$.
Pression : 743^{mm}. Température : $14°,5$.

Azote pour 100 23,19
» calculé pour $C^{12}H^{12}ON^{4}$ 23,17

Action de l'eau oxygénée. — Un second moyen de déterminer cette hydratation en azourée consiste à dissoudre dans un excès de potasse à 5 pour 100 l'azocyanamide et d'ajouter peu à peu de l'eau oxygénée, suivant le mode opératoire exposé plus haut ([1]). Presque de suite se séparent des cristaux jaunes; après 2 ou 3 jours, la teinte de la solution est visiblement atténuée et le dépôt représente les trois quarts de la cyanamide; il continue à augmenter plus lentement quelque temps encore; cristallisé dans l'alcool, il fond à 231°; c'est le corps précédent.

Action de l'hydroxylamine. — La même transformation s'opère encore sous l'influence de l'hydroxylamine. On procède à peu près comme dans une expérience relatée déjà ([2]), en dissolvant dans 100^{cm^3} d'alcool $4^g,8$ du produit, en y ajoutant d'abord $1^g,2$ de potasse concentrée, puis, par petites portions, $1^g,6$ de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous; le tout est abandonné à la température du laboratoire pendant 3 jours; on obtient, après évaporation de l'alcool sous pression réduite, un résidu brun; repris au benzène, il lui cède environ $0^g,6$ d'un corps jaune cristallisé en aiguilles, plus soluble dans l'alcool que dans le benzène et le chloroforme, un peu soluble aussi dans l'éther, insoluble dans l'eau et fusible à 126°; par l'acide chlorhydrique, il donne un chlorhydrate en petites aiguilles violettes et, par le chlorure mercurique, les faisceaux d'aiguilles jaunes ([3]) caractéristiques de l'amidoazobenzène. Le reste, beaucoup plus abondant, atteint 4^g environ; c'est de la benzènazopara-

([1]) Page 216.
([2]) Page 214.
([3]) HANTSCH et PERKIN, *Ber.*, t. XXX, p. 1415.

phénylurée qui vient d'être décrite; elle constitue le principal produit de la réaction.

Action des réducteurs. — Pour juger de l'effet des réducteurs, une solution alcoolique bouillante de 5^g fut mêlée avec 24^g de chlorure stanneux dissous dans 30^{cm^3} d'acide chlorhydrique concentré; elle fut décolorée assez rapidement. L'alcool étant distillé, puis l'étain précipité par un courant d'hydrogène sulfuré, le résidu aqueux fut traité par la potasse caustique concentrée. Aussitôt des gouttes huileuses à odeur d'aniline se séparent; c'est de l'aniline, en effet, qui est identifiée, après entraînement à la vapeur d'eau, par sa conversion au moyen de l'anhydride acétique en acétanilide fusible à 112°; le poids de ce produit atteint $2^g,2$. La solution alcaline, évaporée lentement au bain-marie presque à sec, est épuisée au benzène, et celui-ci abandonne à l'évaporation $2^g,5$ à $2^g,6$ de tablettes incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu dans l'éther et la benzine, qui sont la paramidophénylurée de Schiff et Ostrogowich ([1]), car elles fondent à 129° et, mises en solution dans l'eau, donnent par le bromure de cyanogène de la paracyanamidophénylurée en aiguilles violacées fusibles vers 255° ([2]).

Action du chlorure de benzoyle. — Pour former le dérivé benzoylé de l'azocyanamide, je fais agir le chlorure de benzoyle sur son sel de potassium sec, comme pour les cyanamides nitrées. J'en dissous, pour cela, $4^g,5$ dans 1 molécule de potasse, soit $1^g,2$, étendue à 10 pour 100; j'évapore ensuite à sec sous pression réduite et le dépôt, rouge vif, bien pulvérisé, est mis en suspension dans du benzène sec contenant 1 molécule de chlorure de benzoyle ou $2^g,9$. Le tout est mis à l'ébullition jusqu'à disparition de ce réactif, puis je laisse évaporer le benzène. Je lave

---

([1]) Schiff et Ostrogowich, *Liebig's Ann.*, t. CCXCIII, p. 275.

([2]) Page 208.

le résidu par les alcalis faibles, où il est insoluble, et je recueille $5^g,5$ à 6^g d'une matière qui cristallise de l'alcool bouillant en petits prismes rouge orangé transparents, courts et durs, fusibles à 191°, dont la composition est celle de la *benzènazoparaphénylbenzoylcyanamide*

$$C^6H^5-N=N-C^6H^4-N\begin{cases}CO-C^6H^5\\CN.\end{cases}$$

Analyse. — Matière : $0^g,2024$. Volume d'azote : 30^{cm^3}.
Pression : 745^{mm}. Température : 12°.

Azote pour 100		17,26
»	calculé pour $C^{20}H^{14}ON^4$	17,18

Par un traitement semblable au chlorure d'acétyle, on arrive de même à un dérivé acétylé.

Les homologues de la benzènazoparaphénylcyanamide présentent avec elle les analogies les plus complètes d'aspect et de propriétés.

Benzènazoorthotolylcyanamide. — L'orthotolylcyanamide, traitée par le chlorure de diazobenzène dans les conditions déjà dites, donne la benzènazoorthotolylcyanamide 1-4, en aiguilles aplaties se feutrant en paillettes jaunes fusibles à 159°. On les obtient assez pures par cristallisation dans l'alcool bouillant. L'apparence, les caractères physiques et chimiques en rappellent ceux de la benzènazophénylcyanamide. Sa formule est

$$C^6H^5-N=\underset{(1)}{N}-C^6H^3\begin{cases}\overset{(3)}{}CH^3\\\underset{(4)}{}NH-CN.\end{cases}$$

Analyse. — Matière : $0^g,1748$. Volume d'azote : $35^{cm^3},8$.
Pression : 733^{mm}. Température : 16°.

Azote pour 100		23,27
»	calculé pour $C^{14}H^{12}N^4$	23,72

Ce corps est reproduit en soumettant, suivant la méthode générale, la benzènazoortholuidine de Mehner [1] en solution alcoolique à l'action du bromure de cyanogène à froid, avec ou sans addition de bicarbonate de soude.

Cette synthèse établit la constitution du produit et la disposition relative des substitutions diverses que porte le noyau tolylé.

Son *urée,* préparée par ébullition de sa dissolution alcoolique avec l'acide chlorhydrique, est en aiguilles aplaties, mordorées, brillantes, solubles dans l'alcool, peu dans le benzène et l'éther, fusibles à 207°. Ce serait

$$C^6H^5 - N = \underset{(1)}{N} - C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \;(2) \\ NH \underset{(4)}{-} CO - NH^2 \end{cases}$$

Analyse. — Matière : 0g,1694. Volume d'azote : $32^{cm^3},5$. Pression : 751^{mm}. Température : 17°.

Azote pour 100	21,87
» calculé pour $C^{14}H^{14}ON^4$	22,05

Enfin, le *dérivé benzoylé,* en beaux prismes orangés, courts et durs, insolubles dans l'eau, peu solubles dans le benzène et le chloroforme, assez dans l'alcool, fond à 141°. Sa composition correspond à la formule

$$C^6H^5 - N = \underset{(1)}{N} - C^6H^3 \begin{cases} \overset{(2)}{} CH^3 \\ \underset{(4)}{N} \begin{cases} CO - C^6H^5. \\ CN \end{cases} \end{cases}$$

Analyse. — Matière : 0,2068. Volume d'azote : 31^{cm^3}. Pression : 751^{mm}. Température : 25°.

Azote pour 100	16,51
» calculé pour $C^{21}H^{16}ON^4$	16,47

[1] MEHNER, *J. f. prakt. Chem.*, 2e série, t. LXV, p. 401.

Benzènazométatolylcyanamide. — L'azoïque que fournit la métatolylcyanamide avec le diazobenzène est en aiguilles jaune clair, souples, qui, cristallisées dans l'alcool coupé de 2 volumes d'eau à l'ébullition, fondent à 118°-119° par un chauffage lent; au contraire, elles fondent déjà à 105° si on les porte brusquement à cette température. Elles se dissolvent dans les alcalis en rouge plus clair que les azocyanamides précédentes; comme celles-ci, le benzène et l'éther les dissolvent peu, l'alcool très facilement, l'eau à peine. C'est la benzènazométatolylcyanamide 1-2-4

$$C^6H^5 - N = N - \underset{(1)}{C^6H^3}\begin{cases}\overset{(2)}{CH^3} \\ \underset{(4)}{NH} - CN.\end{cases}$$

Analyse. — Matière : $0^g,1048$. Volume d'azote : $21^{cm^3},5$.
Pression : 746^{mm}. Température : 17°.

Azote pour 100	....	23,36
» calculé pour $C^{14}H^{12}N^4$	....	23,72

La tendance à la polymérisation y est très marquée, et, après une exposition un peu prolongée à la température de 100°, le point de fusion se relève à 152°, sans doute par formation d'une mélamine qui n'a pas été étudiée de plus près.

La benzènazométatolylcyanamide, comme son isomère ortho, a été reproduite en cyanant directement et par le même procédé la benzènazométatoluidine de Menher (¹).

L'*urée*

$$C^6H^5 - N = N - \underset{(1)}{C^6H^3}\begin{cases}\overset{(2)}{CH^3} \\ \underset{(4)}{NH} - CO - NH^2,\end{cases}$$

préparée comme l'urée orthotylée, est en petites aiguilles souples, sans éclat, de teinte jaune rougeâtre, insolubles

(¹) *Loc. cit.*

dans l'eau, peu solubles dans le benzène, le chloroforme et l'éther, assez dans l'alcool où on les fait cristalliser. Elle fond à 186°.

Analyse. — Matière : $0^g,1054$. Volume d'azote : $20^{cm^3},8$. Pression : 745^{mm}. Température : 21°.

Azote pour 100	22,01
» calculé pour $C^{14}H^{14}ON^4$	22,05

Un *dérivé benzoylé* existe aussi, en grandes aiguilles flexibles d'une belle couleur orangée, solubles dans l'alcool, peu dans le benzène et l'éther. Son point de fusion est de 134°. Il possède la formule

$$C^6H^5 - \underset{(1)}{N = N} - C^6H^3 \begin{cases} {}^{(2)}CH^3 \\ \underset{(4)}{N} \begin{cases} CO - C^6H^5. \\ CN \end{cases} \end{cases}$$

Analyse. — Matière : $0^g,1861$. Volume d'azote : $27^{cm^3},8$. Pression : $750^{mm},4$. Température : 24°,5.

Azote pour 100	16,49
» calculé pour $C^{21}H^{16}ON^4$	16,47

Benzènazo-α-naphtylcyanamide. — Il est possible d'obtenir également des dérivés analogues de l'α-naphtylcyanamide; versé dans la solution potassique de cette dernière, le chlorure de diazobenzol en précipite la benzènazo-α-naphtylcyanamide

$$C^6H^5 - \underset{(1)}{N = N} - \underset{(4)}{C^{10}H^6} - NH - CN.$$

Cette azocyanamide n'a pu être obtenue cristallisée; lorsqu'elle se dépose au moment de sa formation, ou dans la saturation de ses solutions alcalines par les acides, elle a l'aspect d'une masse gélatineuse qui, en séchant, devient une poudre amorphe rouge violacé presque noir, à reflets verts. Insoluble dans l'eau, elle est un peu soluble dans le chloroforme, le benzène et l'éther, et assez abondam-

ment dans l'alcool et l'acétone; mais elle se dépose de ces solutions sans revêtir la forme cristalline.

Dans sa dessiccation, elle retient énergiquement de l'eau. Séchée par exemple dans l'exsiccateur à vide au-dessus de l'acide sulfurique, elle conserve environ 12 pour 100 de son poids d'eau, qu'elle ne perd qu'à l'étuve vers 80° ou 90°. Elle fond en se décomposant autour de 176°-180°.

Comme les précédentes, elle a pu être obtenue encore par cyanuration, à partir de l'azoamidé 1-4 correspondant, de Bamberger et Schieffelin ([1]), ce qui établit sa constitution.

Analyse. — Matière : $0^g,4723$. Volume d'azote : $76^{cm^3},5$. Pression : 747^{mm}. Température : 16°.

Azote pour 100......................	19,92
» calculé pour $C^{17}H^{12}N^4$.	20,58

Elle fournit une *urée*,

$$C^6H^5 - N = \underset{(1)}{N} - C^{10}\underset{(4)}{H^6} - NH - CO - NH^2,$$

par les moyens d'hydratation habituels, par exemple sous l'action de l'acide chlorhydrique à chaud en solution alcoolique; ce sont de petites aiguilles rouge orangé, souples, solubles dans l'alcool dont elles cristallisent aisément, solubles aussi dans l'acétone, peu dans le benzène et insolubles dans l'eau. On l'obtient en cristaux plus nets encore de la pyridine, où elle est fort soluble; elle retient alors de la pyridine de cristallisation, qu'elle perd très lentement à température ordinaire en changeant un peu d'aspect. Elle fond à 253° par échauffement brusque. Pour l'analyse on a dû la dessécher à 100°, jusqu'à poids constant.

([1]) Bamberger et Schieffelin, *Ber.*, t. XXII, p. 368.

Analyse. — Matière : 0g,1675. Volume d'azote : $28^{cm^3},5$.
Pression : 744^{mm}. Température : 19°.

Azote pour 100	19,10
» calculé pour $C^{17}H^{14}ON^4$.	19,31

BENZÈNAZOIMIDOCARBONYL-β-NAPHTYLAMINE. — Si l'on tente de copuler le chlorure de diazobenzol avec la β-naphtylcyanamide, tout se passe en apparence comme avec l'isomère α. Bien que dans le cas actuel la position 4 sur le noyau de la cyanamide ne soit point libre, il se forme aussitôt un produit dont l'aspect est des plus semblables à celui du corps obtenu dans l'essai précédent; sa composition centésimale est aussi la même. Mais les propriétés chimiques en sont entièrement différentes et tout y prouve une constitution bien distincte.

Tout d'abord, c'est une base; un chlorhydrate, un chromate en ont été formés et isolés à l'état solide; elle est très soluble dans les acides, même dilués, et en précipite par les alcalis auxquels elle ne se combine pas.

Elle supporte l'action des premiers, lorsqu'ils ne sont pas trop concentrés, sans en éprouver de modification, même à chaud; les seconds, au contraire, la détruisent très facilement. Ces caractères portent à supposer qu'il n'y existe plus de groupement cyanamique monoatomique et, par suite, qu'il ne s'y trouve point non plus de groupement azoïque. Et, de fait, les réducteurs qui détruisent si aisément les liaisons azoïques n'ont qu'un effet superficiel sur la nouvelle substance; ils ne scindent pas la molécule : ils la transforment en un dérivé dihydrogéné, qui la régénère par les oxydants modérés. On ne peut donc y voir une azocyanamide; à cause de son mode de formation, cependant, sa structure ne doit guère s'écarter de celle qu'aurait la véritable benzènazo-β-naphtylcyanamide; elle paraît en être un isomère de compensation, la benzènazoimidocarbonyl-β-naphtylamine ou, suivant la

nomenclature de Busch ([1]), β-naphtophénylimidocétotriazine

$$C^{10}H^6\left\langle\begin{array}{l}N - N - C^6H^5 \\ \quad\;\; | \\ N - C = NH\end{array}\right. \quad \text{ou} \quad C^{10}H^6\left\langle\begin{array}{l}N - N - C^6H^5 \\ | \qquad | \\ N - C = NH\end{array}\right. .$$

Il serait malaisé de choisir entre ces deux formules; la première, toutefois, a le mérite de rappeler celle qu'on attribue de préférence actuellement aux orthoaminoazoïques et à leurs dérivés immédiats ([2]); elle explique mieux aussi, par la présence de deux fonctions quinonimidiques, les propriétés tinctoriales qu'on observe dans cette base; nous l'adopterons : elle rend compte comme la seconde des autres propriétés, et notamment de l'aptitude de ce corps à fournir sous des actions diverses, par perte d'ammoniaque, la carbonylbenzolazo-β-naphtylamine de Goldschmidt et Rosell ([3]), β-napthophénylcétotriazine de Busch ([4]); les acides, les alcalis, même le chlorure de benzoyle, déterminent cette même modification

$$C^{10}H^6\left\langle\begin{array}{l}N - N - C^6H^5 \\ \quad\;\; | \\ N - C = NH\end{array}\right. + H^2O = C^{10}H^6\left\langle\begin{array}{l}N - N - C^6H^5 \\ \quad\;\; | \\ N - C = O\end{array}\right. + NH^3.$$

Le chlorure de benzoyle se borne ici à ce rôle d'agent d'hydratation; il a été impossible d'obtenir un dérivé benzoylé. On pourrait y voir une preuve contre la présence d'un groupement imide; mais, comme on le sait, ce radical est bien moins apte que le groupement amide à recevoir des substitutions et les guanidines parfois subissent, par l'influence du même réactif, des dédoublements tout à fait comparables ([5]).

([1]) Busch, *Ber.*, t. XXXII, p. 2971.

([2]) H. Goldschmidt et Ingve Rosell, *Ber.*, t. XXIII, p. 503.

([3]) H. Goldschmidt et Poltzer, *Ber.*, t. XXIV, p. 1000.

([4]) Busch, *loc. cit.*

([5]) La guanidine simple se dédouble ainsi en dibenzoylurée et ammoniaque ou dérivés ammoniacaux (Walther et Wodkowsky, *J. f. prakt. Chem.*, 2e série, t. LIX, p. 271).

De ces derniers faits ressort une parenté très étroite avec la β-naphtophénylcétotriazine et, par suite, avec la benzènazo-β-naphtylamine [1], dont elle dérive. Et celle-ci, en effet, se convertit en notre imido-β-naphtophénylcétotriazine par un simple traitement au bromure de cyanogène :

$$C^{10}H^{6}\begin{cases}N-NH-C^{6}H^{5}\\NH\end{cases}+CN.Br=C^{10}H^{6}\begin{cases}N-NH-C^{6}H^{5}\\N-CN\end{cases}+HBr$$

$$\rightarrow C^{10}H^{6}\begin{cases}N-N-C^{6}H^{5}\\ \quad\ \ |\\N-C=NH,HBr\end{cases}.$$

Si l'on attribue à la benzènazo-β-naphtylamine la configuration quinonimidique de Goldschmidt, il se forme ainsi d'abord, vraisemblablement, le dérivé cyanamique, qui subit ensuite une transposition moléculaire, de manière à constituer la charpente qu'on retrouve dans la carbonylbenzènazo-β-naphtylamine et dans son imide.

C'est sans doute par une transposition tout à fait semblable, qu'il faut encore expliquer la production de cette dernière lors de la copulation. La β-naphtylcyanamide doit fixer le résidu diazoïque en α comme le font les β-naphtols et la β-naphtylamine elle-même : puis une migration interne transforme l'azocyanamidé obtenu en l'imide de la β-naphtophénylcétotriazine :

$$C^{10}H^{7}-NH-CN+C^{6}H^{5}-N=N-Cl$$

$$=KCl+C^{10}H^{6}\begin{cases}NH-CN\\N=N-C^{6}H^{5}\end{cases}\rightarrow C^{10}H^{6}\begin{cases}N-C=NH\\ \quad\ \ |\\N-N-C^{6}H^{5}\end{cases}.$$

Partie expérimentale : Préparations. — 1. — La préparation par copulation se conduit comme celle de la

(1) Ce composé se trouve toujours dans ces décompositions en petites quantités à côté de son dérivé carbonylé, spécialement après l'attaque par les alcalis.

benzènazo-α-naphtylcyanamide, et rien ne paraît différencier d'abord les deux opérations.

On ne s'aperçoit de la nature opposée du corps obtenu que lorsqu'on en tente la purification par les alcalis, qui ne le peuvent dissoudre.

Pour retirer du produit brut la base pure, on en peut former le chlorhydrate qu'on fait cristalliser et qu'on décompose ensuite par l'ammoniaque.

Pour cela, le précipité, recueilli à la suite de la copulation, est mis encore humide en suspension dans l'alcool étendu et additionné d'un faible excès d'acide chlorhydrique. Toute la masse se dissout. On chasse l'alcool au bain-marie et l'on reprend par de l'eau distillée; des grumeaux bruns, pâteux, se séparent, en petites quantités du reste; on les élimine par filtration et l'on recueille une liqueur jaune foncé qui est évaporée à sec. Le résidu, formé du chlorhydrate, est repris par quinze fois son poids d'alcool absolu chaud où il se dissout très facilement; après refroidissement, on quintuple le volume par de l'éther sec, qui provoque le dépôt du sel en petits cristaux microscopiques jaunes. Cette combinaison, redissoute dans l'eau, précipite par l'ammoniaque ou la potasse la base pure, en flocons violacés et gélatineux, si les solutions sont concentrées; mais si l'on prend soin de diluer fortement la dissolution du chlorhydrate, à 2 ou 3 pour 100 par exemple, et d'utiliser comme précipitants des alcalis très dilués, on l'obtient en fines aiguilles brunes vineuses, bien visibles au microscope; après un lavage assez prolongé à l'eau distillée, où elle est quelque peu soluble en jaune clair, elle peut être analysée.

Sa dessiccation pour l'analyse demande de l'attention; ce composé, en effet, retient très énergiquement une certaine quantité d'eau qu'il ne perd ni dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, ni à 100° à l'étuve Gay-Lussac; et si on élève la température au delà, même seulement de

quelques degrés, vers 110°, par exemple, on constate que la substance commence à se décomposer en perdant à la fois de l'eau et de l'ammoniaque. Cependant en la maintenant, sans trop prolonger, c'est-à-dire 40 minutes, à 104°-105°, après une exposition assez longue à l'air sec et dans le vide, on a pu la débarrasser suffisamment de cette humidité, sans la détruire. Durant ce traitement, sa teinte fonce un peu, mais on ne constate pas de départ d'ammoniaque.

Analyse. — *a.* Matière : 0g,1557. Volume d'azote : 26cm³,95.
Pression : 746mm,7. Température : 21°.

Azote pour 100	....	20,37
»	calculé pour $C^{17}N^{12}H^{4}$..	20,58

b. Matière : 0g,1895. Acide carbonique : 0g,5165. Eau : 0g,0839.

Carbone	pour 100	....	74,33
Hydrogène	»	....	4,91
Carbone	»	calculé pour $C^{17}H^{12}N^{4}$.....	75,00
Hydrogène	»	»	4,41

II. Pour reproduire ce même composé à partir de la benzènazo-β-naphtylamine, il est indispensable de digérer cette base avec le bromure de cyanogène assez longuement et à chaud; les autres azoamidés n'offrent pas à cet agent une pareille résistance, qui tient sans doute à la structure spéciale des orthoazoamidés. Dans un essai, 10g de benzènazo-β-naphtylamine furent bouillis pendant 2 heures et demie dans 250g d'alcool, avec un petit excès de bromure de cyanogène, et abandonnés ensuite 2 jours; puis l'alcool fut évaporé à l'air libre et le résidu encore humide, étendu d'eau chlorhydrique. Après filtration, celle-ci fut traitée par de l'ammoniaque; il se précipita 3g ou 4g de benzènazoimidocarbonyl-β-naphtylamine bien caractérisée, qui fut purifiée par simple dissolution aux acides et reprécipitation à l'ammoniaque.

Analyse. — Matière : $0^g,0766$. Volume d'azote : $14^{cm^3},1$.
Pression : 741^{mm}. Température : 22°.

Azote pour 100	....	20,28
»	calculé pour $C^{17}H^{12}N^4$...	20,58

Propriétés. — Quelle qu'en soit la provenance, lorsqu'elle a été précipitée de liqueurs diluées, elle est en petites aiguilles microscopiques réunies en houppes, d'un violet rougeâtre. Séchées à l'air, elles tendent à devenir brun clair; à l'étuve à 105°, elles reprennent une teinte violacée; à température plus élevée, elles revêtent un éclat mordoré vert, mais présentent des signes de destruction et notamment une odeur ammoniacale très franche; elles se boursouflent en laissant un résidu charbonneux si le chauffage est plus énergique. Après dessiccation, elles sont très avides d'humidité et, à l'air, en absorbent 5 à 6 pour 100 de leur poids en quelques instants.

Elles fondent vers 160°, par chauffage brusque seulement, mais sans netteté.

Leur solubilité dans les solvants neutres est faible. Elles colorent l'eau en jaune clair, mais y sont très peu solubles; l'alcool en dissout davantage, surtout à chaud, et se teinte en rouge brun; le benzène, l'éther aussi, mais moins que l'alcool. Il n'a pas été possible de retirer de ces solutions le produit sous une forme cristallisée; il s'en dépose par évaporation rapide sous l'apparence de vernis brun violacé, ou par refroidissement en poudre amorphe.

Dans la solution aqueuse, une flotte de soie a été teinte à l'ébullition en jaune brun; la nuance est, du reste, peu brillante.

Les alcalis n'ont pas sur ce composé d'action dissolvante; il les colore légèrement comme il colore l'eau; les acides concentrés ou dilués au contraire forment avec lui des solutions salines, rouges cramoisies avec l'acide sulfu-

rique pur, jaunes avec ce même acide étendu et les autres acides.

Sels. — Quelques-uns de ces sels ont été isolés. J'ai indiqué quelques lignes plus haut comment on peut séparer le chlorhydrate à l'état de pureté en le précipitant par l'éther de sa solution alcoolique. En concentrant lentement la solution aqueuse, on le recueille aussi en longues aiguilles jaune vif, souples, souvent assemblées en houppettes. La solubilité de ce sel dans l'eau est considérable, et plus encore dans l'alcool.

Chauffé, il brunit vers 185° et fond en une masse noire au voisinage de 230°.

Sa composition est celle du chlorhydrate normal :

$$C^{10}H^{6}\left\langle \begin{array}{l} N - N - C^{6}H^{5} \\ \quad\;\; | \\ N - C = NH \end{array} \right. , HCl.$$

Analyse. — *a.* Matière : $0^{g},1637$. Volume d'azote : $25^{cm^3},25$. Pression : 743^{mm}. Température : $12°,5$.

Azote pour 100	17,85
» calculé pour $C^{17}H^{13}N^{4}Cl$.	18,15

b. Matière : $0^{g},1622$. Chlorure d'argent : $0^{g},0740$.

Chlore pour 100	11,27.
» calculé pour $C^{17}H^{13}N^{4}Cl$.	11,51

Un chromate a été préparé aussi, en traitant la solution à 5 pour 100 du chlorhydrate par du bichromate de potasse. Le précipité jaune formé a été purifié par des lavages répétés à l'eau distillée. Il est constitué par de petits prismes microscopiques jaunes de très faibles dimensions, un peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, et plus à chaud qu'à froid (1); comme le chlorhydrate, l'éther le reprécipite de la solution alcoolique.

(1) Il ne faut pas prolonger le chauffage de la dissolution dans l'alcool sous peine de réduire l'acide.

Ce paraît être un véritable bichromate :

$$\left[C^{10}H^{6}\begin{matrix}\diagup N - N - C^{6}H^{5} \\ \quad\quad | \\ \diagdown N - C = NH\end{matrix}\right]^{2} Cr^{2}O^{7}H^{2}.$$

Analyse. — *a.* Matière : $0^{g},4702$. Sesquioxyde de chrome : $0^{g},0945$.

Acide chromique pour 100		26,405
»	calculé pour $C^{24}H^{26}O^{7}N^{8}Cr^{2}$.	26,23

b. Matière : $0^{g},2268$. Volume d'azote : $30^{cm^3},2$. Pression : $745^{mm},3$. Température : 24°.

Azote pour 100		14,55
»	calculé pour $C^{24}H^{26}O^{7}N^{8}Cr^{2}$..	14,70

c. Matière : $0^{g},3487$. Acide carbonique : $0^{g},6798$. Eau : $0^{g},1152$.

Carbone	pour 100		53,17
Hydrogène	»		3,67
Carbone	»	calculé pour $C^{24}H^{26}O^{7}N^{8}Cr^{2}$...	53,54
Hydrogène	»	» ...	3,41

Action des alcalis. — Si les alcalis sont incapables de dissoudre ce composé, ils agissent cependant sur lui avec énergie ; 6^{g} placés dans 300^{cm^3} d'alcool avec 150^{cm^3} de potasse à 5 pour 100 et portés 1 heure et quart à l'ébullition dégagent de l'ammoniaque dès le début du traitement. En même temps, à chaud se dépose un magma d'aiguilles jaunes dont la quantité augmente par le refroidissement. Quelques cristallisations dans l'acide acétique bouillant coupé d'un $\frac{1}{20}$ d'alcool amènent leur point de fusion à 255° ; leur quantité atteint $2^{g},5$. Leur faible solubilité dans l'alcool, dans l'éther, leur composition centésimale l'identifient avec le carbonylbenzènazo-β-naphtylamine de Goldschmidt et Rosell [1] ou β-naphtophénylcétotriazine de Busch [2].

[1] *Ber.*, t. XXIII, p. 503, et t. XXIV, p. 1000.
[2] *Ber.*, t. XXXII, p. 297.

Analyse. — Matière : $0^g,0897$. Volume d'azote : $12^{cm^3},1$.
Pression : 756^{mm}. Température : 18°.

Azote pour 100	....	15,48
»	calculé pour $C^{17}H^{11}ON^3$.......	15,38

La solution alcoolique dont s'est déposée cette combinaison, évaporée lentement, laisse un résidu qui est repris par l'alcool chaud; ce qui s'est dissous, porté à sec, est épuisé à l'éther. On retrouve insoluble dans ce solvant une très petite quantité du corps fusible à 255°, tandis que le liquide laisse après vaporisation des aiguilles orangées mêlées d'un peu de goudron. Essorées, puis recristallisées dans l'alcool et analysées, elles avaient la teneur en azote de la benzènazo-β-naphtylamine, son point de fusion de 94°, sa solubilité dans l'alcool, l'éther et le benzène. La quantité n'en atteint guère que $0^g,7$.

Analyse. — Matière : $0^g,1302$. Volume d'azote : $19^{cm^3},3$.
Pression : 759^{mm}. Température : 15°.

Azote pour 100	....	17,36
»	calculé pour $C^{16}H^{13}N^3$........	17,00

Elles proviennent vraisemblablement de l'action des alcalis en présence d'alcool sur la benzènazocarbonyl-β-naphtylamine à laquelle celle-ci est très sensible [1]; ainsi, en effet, si l'on met en suspension quelques grammes des cristaux fusibles à 255° dans 10 ou 15 parties de potasse alcoolique à 10 pour 100 bouillante, on les voit s'y dissoudre assez rapidement, bien qu'ils soient peu solubles dans l'alcool, en une liqueur brun rouge foncé. Après un quart d'heure, si on laisse refroidir la solution claire, ou mieux si on l'étend d'eau, il se dépose de la benzènazo-β-naphtylamine cristalline en proportions presque théoriques. Les cristaux fondent à 94°, à part ceux de la surface, souillés de traces de matières visqueuses; la forme est celle d'aiguilles orangées

(1) Busch, *loc. cit.*

par suite de la présence de la potasse et de l'eau dans la solution. Si l'on prend soin de les laver aux acides faibles et de les faire cristalliser dans de l'alcool pur à peine chlorhydrique, ils reprennent l'aspect sous lequel ils sont ordinairement décrits.

A un autre point de vue, cet essai contribue à établir l'identité du corps isolé en premier lieu.

Action des acides. — Les acides dédoublent la benzènazoimidocarbonyl-β-naphtylamine de la même façon que les alcalis, mais avec moins d'activité ; il faut par exemple la maintenir à l'ébullition dans 20 parties d'acide acétique cristallisable, contenant environ 2 parties d'eau, pendant plus de 5 heures, pour obtenir environ 60 pour 100 de benzènazocarbonyl-β-naphtylamine. On la sépare en précipitant par l'eau. La liqueur acétique qui l'a déposée abandonne à son tour par la potasse environ 30 pour 100 de base intacte et dégage de l'ammoniaque.

Action du chlorure de benzoyle. — Le chlorure de benzoyle agit encore dans le même sens. Pour tenter de substituer à l'hydrogène du groupement imide un radical benzoyle, ce qui eût pu confirmer la présence de cet hydrogène dans la molécule, je mélangeai $4^g,5$ de base, 15^g environ de chlorure de benzoyle, chauffai modérément de manière à obtenir un liquide homogène et abandonnai 24 heures. Puis j'agitai avec une assez grande quantité de potasse diluée, pour éloigner l'excès du chlorure ; elle laisse un résidu pâteux qui est bouilli à plusieurs reprises avec de l'alcool aqueux et reste constitué finalement par $3^g,4$ de carbonylbenzènazo-β-naphtylamine bien cristallisée qu'on reconnaît aisément à ses caractères et à l'analyse.

Analyse. — Matière : $0^g,0880$. Volume d'azote : $11^{cm^3},5$. Pression : $757^{mm},5$. Température : 15°.

Azote pour 100		15,24
»	calculé pour $C^{17}H^{11}ON^3$.	15,38

Dans la potasse on ne peut guère caractériser que l'acide benzoïque provenant du chlorure de benzoyle ; dans l'alcool également, mais à côté de lui, on retrouve à l'évaporation encore $0^g,9$ à 1^g du dérivé carbonylé. La transformation est donc ici presque quantitative. En la rapprochant de celle que subissent certaines guanidines dans les mêmes conditions ([1]), elle permet de conclure indirectement à l'existence du groupe dont on cherchait à reconnaître la présence.

Action des oxydants. — La nouvelle substance présente aux oxydants, même violents, une résistance remarquable.

En solution dans un excès d'acide sulfurique à 35 pour 100, et à l'ébullition, l'acide chromique ne l'attaque aucunement, même en plusieurs heures. Les changements de teinte qu'on observe dans la liqueur proviennent de la destruction habituelle de l'anhydride chromique en liqueur acide. Par refroidissement, parfois à chaud si la concentration est suffisante, se dépose le bichromate déjà décrit; il restitue la base intacte par l'action des alcalis. C'est dans un essai semblable que ce chromate a été pour la première fois isolé. On retrouve le reste de l'imidocarbonylbenzènazo-β-naphtylamine dans la liqueur, dont elle se sépare par simple neutralisation.

Le permanganate ne donne pas davantage de résultat.

Action des réducteurs. — Au contraire, les corps réducteurs agissent aisément.

Si l'on dissout, par exemple, 5^g de chlorhydrate dans 100^{cm^3} d'alcool à 50 pour 100 avec 2^{cm^3} à 3^{cm^3} d'acide chlorhydrique concentré, lorsqu'on y introduit à l'ébullition du chlorure stanneux dissous dans de l'acide chlorhydrique à 10 pour 100, on observe une décoloration assez rapide de la liqueur. Par refroidissement se déposent en abon-

---

([1]) WALTHER et WODKOWSKY, *loc. cit.*

dance des cristaux prismatiques jaune clair ou incolores. Si l'on maintient le chauffage longtemps encore, en présence de trois ou quatre fois plus de réducteur, on ne provoque aucune nouvelle transformation.

Le dépôt peut être cristallisé soit dans l'eau bouillante fortement chlorhydrique, soit dans l'alcool acidulé. Les eaux mères, débarrassées de l'étain par l'hydrogène sulfuré après dilution, en donnent par concentration de nouvelles quantités, moins pures. Au total on en a retiré $4^g,2$ à $4^g,3$.

La réduction par l'étain, ou le zinc et l'acide chlorhydrique et par l'électrolyse donne le même résultat [1].

Ces cristaux fondent à 242°-245°, après avoir bruni dès le voisinage de 190°; ils sont peu solubles à froid dans l'alcool ou l'eau, davantage à chaud.

C'est un chlorhydrate ; on y découvre aisément le chlore par les réactifs ordinaires. Mais il n'a pas été possible d'en isoler la base. En saturant par la potasse la solution aqueuse, on précipite une masse blanchâtre un peu pâteuse, qui, pendant son séchage à l'air, brunit très rapidement ou se teinte en violet. On n'a pu la purifier, ni en déterminer les propriétés ou la composition avec exactitude. C'est sans doute la dihydroimidocarbonylbenzènazo-β-naphtylamine. Elle est soluble dans l'alcool, un peu dans

(1) Cette réduction électrolytique s'est faite dans une cellule à deux compartiments, séparés par diaphragme poreux, en liqueur fortement chlorhydrique et au bain-marie. Le corps était placé autour de la cathode formée d'une lame de plomb ou de platine; un bouchon muni d'une soupape de Bunsen fermait ce compartiment; celui de l'anode, bien clos, avec tube à dégagement pour le chlore, recevait de l'acide chlorhydrique étendu ; l'électrode y était faite de platine. Le courant employé avait une densité de 1^{amp} par décimètre carré à la cathode. La réduction était totale dans le cas du plomb pour une consommation électrique double de la théorie, et pour le platine, presque quadruple. L'activité plus grande de l'électrode de plomb tient sans doute au phénomène bien connu de surtension de l'hydrogène à la surface des cathodes de ce métal (TAFEL, *Liebig's Ann.*, t. CCCI, p. 302; *Zeits. f. Elektroch.*, t. VIII, p. 281).

l'éther, peu dans l'eau, et très oxydable; dans tous les essais pour fixer son point de fusion on est tombé sur celui de l'imidocarbonylbenzènazo-β-naphtylamine par suite de cette altérabilité.

Le chlorhydrate est plus maniable; cependant par une exposition un peu prolongée à l'air, soit à l'état solide, soit en dissolution neutre, il se colore en brun en s'oxydant aussi; les alcalis en séparent alors de l'imidocarbonylbenzènazo-β-naphtylamine fondant à 160°, et, séché lui-même, il fond à 230° comme le chlorhydrate de cette base. Mais en même temps apparaissent d'autres composés bruns insolubles, produits d'une oxydation plus avancée. L'eau oxygénée et les autres oxydants agissent dans le même sens.

Cette avidité pour l'oxygène en fait un réducteur assez énergique. Ainsi il précipite de l'argent métallique lorsqu'on le fait agir sur les sels d'argent en liqueur acide, et, dans la solution, l'addition d'un excès d'ammoniaque amène la précipitation d'imidocarbonylbenzènazo-β-naphtylamine cristalline très pure. C'est sur cette propriété que je me suis basé pour évaluer sa puissance réductrice. Ce facteur, rapproché des résultats d'analyse, permet d'en établir la constitution avec une suffisante certitude.

Analyse. — *a*. Matière : $0^g,1128$. Volume d'azote : $17^{cm^3},85$. Pression : 734^{mm}. Température : $14°$.

Azote pour 100	....	17,96
»	calculé pour $C^{17}H^{15}N^4Cl$.	18,04

b. Matière : $0^g,2965$. Chlorure d'argent : $0^g,1346$.

Chlore pour 100	....	11,22
»	calculé pour $C^{17}H^{15}N^4Cl$..	11,43

c. Pouvoir réducteur (¹). Matière : $0^g,3845$. Argent réduit : $0^g,2509$.

(¹) Le sel a été dissous dans l'eau bouillante légèrement chlorhydrique, puis traité par l'azotate (ou, dans un autre essai, par le sulfate)

Hydrogène réducteur pour 1000................ 6,04
Calculé pour 2H dans $C^{17}H^{15}N^{4}Cl$.............. 6,44

Les 2 atomes d'hydrogène fixés dans la réduction, qui disparaissent par l'oxydation, peuvent se trouver placés de deux manières, exprimées par les schémas :

$$C^{10}H^{6}\langle{N - N - C^{6}H^{5} \atop N - CH - NH^{2}} \quad \text{et} \quad C^{10}H^{6}\langle{NH - N - C^{6}H^{5} \atop NH - C = NH} ;$$

le premier semble devoir être écarté. L'amine primaire qu'il représenterait serait sans doute moins oxydable que le corps étudié, et son oxydation ne pourrait guère donner une imide, tandis qu'une orthodiamine, même secondaire, comme le composé figuré par la seconde formule, doit être tout à fait apte à se convertir en une quinonediimide comme la benzènazocarbonyl-β-naphtylamine.

Le sel analysé serait donc

$$C^{10}H^{6}\langle{NH - N - C^{6}H^{5} \atop NH - C = NH}, HCl.$$

CHAPITRE II.

Action du diazobenzol sur les cyanamides complexes.

Tout le Chapitre précédent révèle de la part du diazobenzène une grande homogénéité d'action sur les cyanamides simples. J'ai répété avec lui les mêmes expériences sur les cyanamides dont le noyau benzénique porte différentes substitutions; suivant la nature de celles-ci, le phénomène est variable. Celles de ces cyanamides qui

---

d'argent; un précipité entièrement blanc se forme; il est filtré, lavé à l'eau bouillante, puis à l'ammoniaque; il reste un résidu blanc d'argent métallique qui a été fondu et pesé. Les résultats sont toujours un peu faibles, à cause de l'oxydabilité de la substance.

possèdent un caractère électro-négatif plus marqué, en raison des groupements substitués, se montrent absolument inaptes à fixer le résidu azoïque. J'ai recherché sur quelques-unes s'il n'était pas possible cependant d'obtenir avec elles des copulations, dans des conditions spéciales et convenablement choisies : j'ai étudié notamment à ce point de vue la métanitrophénylcyanamide; elle a été exposée à l'action du diazobenzol et de ses sels, à froid, puis à chaud, en liqueur très acide ou très alcaline, dans un dissolvant entièrement anhydre, alcool absolu, acide acétique cristallisable, même mêlé d'anhydride, ou encore en présence de corps capables d'agir comme catalyseurs, et pendant des durées prolongées : aucune union n'a jamais pu être observée. Le résultat est nul encore si l'on substitue au diazobenzol quelque autre diazoïque : le paranitrodiazobenzol ou le diméthylamidodiazobenzol.

Se sont comportées pareillement les autres nitrophénylcyanamides, les bromo- et iodophénylcyanamides et les cyanamides acides; par exception les cyanamides éther-oxydes, telles que les éthoxyphénylcyanamides, donnent aisément des azoïques, sans doute en raison de la nature peu acide de leurs substituants.

A l'opposé, les cyanamides dont les substitutions ont une certaine basicité, les acétamidocyanamides, cyanamidourées, par exemple, se comportent, quant à la facilité de la réaction, comme les cyanamides simples; quelques-unes, il est vrai, subissent ensuite des modifications, mais celles-ci n'influent pas sur la copulation proprement dite.

Il est malaisé, en présence du nombre encore trop restreint des faits observés, de découvrir le motif réel de cette différence d'action. Peut-être faudrait-il le chercher en remontant au mécanisme même de la copulation. Celle-ci se déroule-t-elle entre le sel de diazonium et le sel alcalin de la cyanamide? Ou n'a-t-elle pas lieu plutôt entre l'hydrate diazoïque et la cyanamide libre? Tous deux

en effet peuvent exister dans la liqueur, soit par suite de l'hydrolyse de leurs sels, soit par la saturation réciproque des éléments minéraux de ces sels. On comprendrait assez, en ce cas, que les cyanamides peu acides, et par conséquent peu ionisables, fussent ici plus aptes à réagir que les autres; ces dernières en effet garderaient, après le mélange, l'état d'ions, c'est-à-dire la même forme que dans leurs sels et resteraient inactives, tandis que les autres, passées à l'état de molécules libres, seraient capables de se condenser.

Il y a là un problème dont la discussion serait attrayante; mais son ampleur me force à en différer l'étude, au moins jusqu'à ce qu'une plus grande variété de cyanamides complexes soit connue et accessible à l'expérimentation. La résolution en serait sans doute plus facile que dans le cas des phénols substitués, à la copulation desquels paraissent présider des règles analogues ([1]), car la démarcation entre cyanamides copulables et non copulables semble plus nette que pour eux.

I. — Action des diazoïques sur les cyanamides éthoxylées.

Les éthoxyphénylcyanamides se comportent à l'égard du chlorure de diazobenzène comme les cyanamides simples. J'ai déjà fait remarquer ([2]) que la paraéthoxyphénylcyanamide, dans son action à l'encontre de ce réactif, ne se distingue pas des autres cyanamides parasubstituées. Elle se copule, mais en donnant un produit vraisemblablement diazocyanamidé, extrêmement fragile et qui se détruit aussitôt.

L'ortho et la métaéthoxyphénylcyanamides, par contre, sur le noyau desquelles la position para est restée libre,

([1]) Griess, *Ber.*, t. XVII, p. 338. — Nœlting, *Ber.*, t. XX, p. 2997.

([2]) Page 224.

fournissent des combinaisons plus stables, nettement azocyanamidées, dont les propriétés et l'aspect rappellent ceux des corps de même nature qui viennent d'être décrits.

Benzènazoorthoéthoxyphénylcyanamide. — Ce composé naît de la réaction du diazobenzol sur l'orthoéthoxyphénylcyanamide, dans les conditions ordinaires. Il est bon, pour l'avoir pur, de le précipiter de ses solutions alcalines en présence de leur demi-volume d'alcool, sinon il est souvent pâteux.

Cristallisé dans l'alcool ou dans la ligroïne bouillante mêlée de benzène, il est en aiguilles plates jaunes orangées fusibles à 120°, solubles dans l'alcool, moins dans le benzène, peu dans le pétrole léger, l'éther ou le chloroforme, presque insolubles dans l'eau. Sa composition est bien celle de la benzènazoorthoéthoxyphénylcyanamide-1-2-4 :

$$CN - \underset{(1)}{NH} - C^6H^3 \begin{cases} \overset{(2)}{O.C^2H^5} \\ \underset{(4)}{N = N} - C^6H^5 \end{cases}$$

Analyse. — Matière : 0g,2213. Volume d'azote : 41cm³,8.
Pression : 747mm,2. Température : 24°.

Azote pour 100	20,78
» calculé pour $C^{15}H^{14}ON^4$.	21,05

Il en existe une *urée* qu'on en tire comme les urées des précédentes azocyanamides. Après cristallisation dans du benzène contenant une trace d'alcool, elle offre l'aspect d'aiguilles fines jaune clair, fusibles à 206°, solubles dans l'alcool, peu dans la benzine et l'éther, dont la constitution est représentée par la formule

$$NH^2 - CO - \underset{(1)}{NH} - C^6H^3 \begin{cases} \overset{(2)}{O.C^2H^5} \\ \underset{(4)}{N = N} - C^6H^5 \end{cases}$$

Analyse. — Matière : $0^g,1708$. Volume d'azote : $30^{cm^3},2$.
Pression : $748^{mm},4$. Température : 25°.

Azote pour 100	19,40
» calculé pour $C^{15}H^{16}O^2N^4$.	19,72

Benzènazométaéthoxyphénylcyanamide. — La métaéthoxyphénylcyanamide fournit aussi une combinaison azoïque isomère de la précédente et d'apparence fort semblable, mais de teinte plus brillante. Cristallisée dans un mélange de benzène et de ligroïne par évaporation, elle fond à 81°-82°, présente les mêmes solubilités que l'ortho et donne des solutions alcalines d'un jaune assez clair.

D'après l'analyse, elle répond à la formule

$$CN - \underset{(1)}{NH} - C^6H^3 \begin{cases} \overset{(3)}{O.C^2H^5} \\ \underset{(4)}{N} = N - C^6H^5 \end{cases}.$$

Analyse. — Matière : $0^g,1226$. Volume d'azote : $21^{cm^3},8$.
Pression : 757^{mm}. Température : 16°.

Azote pour 100	20,66
» calculé pour $C^{15}H^{14}ON^4$	21,05

II. — Action sur l'acétamidophénylcyanamide.

Acétylcyanochrysoïdine (benzènazométacétamidophénylcyanamide). — Dans la copulation avec le diazobenzol, la métacyanamidoacétanilide réagit d'une façon normale, c'est-à-dire elle donne simplement la benzènazométacétamidophénylcyanamide ou acétylcyanochrysoïdine.

Ce composé, qui se dépose par le mélange des deux réactifs en masse amorphe brune ou jaune, est purifié à la manière habituelle par lavage de la solution potassique [1] au benzol et filtration sur noir animal. On le reprécipite par l'acide chlorhydrique ou acétique après avoir eu soin

[1] Il faut éviter ici, dans cette redissolution alcaline, tout échauffement pour ne pas saponifier le groupement acétamique.

de lui ajouter un demi-volume d'alcool. Enfin, on fait cristalliser dans un mélange d'alcool et de benzène bouillant.

Il est alors en petites aiguilles un peu larges, brunes et mordorées, qui fondent à 246°. Sa composition concorde avec la constitution supposée :

$$CN - \underset{(1)}{NH} - C^6H^3 \begin{cases} N - NH - C^6H^5 \\ \quad (4) \\ N - CO - CH^3 \\ \quad (3) \end{cases}.$$

Analyse. — Matière : $0^g,1208$. Volume d'azote : $27^{cm^3},9$. Pression : 746^{mm}. Température : $17°,5$.

Azote pour 100	25,29
» calculé pour $C^{15}H^{13}ON^5$.	25,09

Cette cyanamide est soluble dans les alcalis en jaune brun foncé, soluble aussi dans les alcools méthylique et éthylique, moins dans l'éther et le benzène, peu dans le chloroforme.

Action des acides. — Sa solution alcoolique, traitée à l'ébullition par de l'acide chlorhydrique, développe nettement l'odeur de l'éther acétique et, après un temps suffisant de chauffe, dépose par refroidissement un corps ayant toutes les propriétés des urées, mais qui, par son point de fusion après cristallisation dans l'alcool, 211°, et son analyse, se confond avec l'urée de la chrysoïdine dont on trouvera la description plus bas :

$$NH^2 - CO - \underset{(1)}{NH} - C^6H^3 \begin{cases} N - NH - C^6H^5 \\ \quad (4) \\ NH \\ (3) \end{cases}$$

Analyse. — Matière : $0^g,2570$. Volume d'azote : $60^{cm^3},2$. Pression : 760^{mm}. Température : 15°.

Azote pour 100	27,43
» calculé pour $C^{13}H^{13}ON^5$.	27,45

Il y a donc eu là une double hydratation modifiant, d'une part, le groupement cyanamique en urée et, d'autre

part, saponifiant le groupe amide avec perte d'acide acétique :

$$CN - NH - C^6H^3 \begin{matrix} \diagup N - NH - C^6H^5 \\ \diagdown N - CO - CH^3 \end{matrix} + 2H^2O$$

$$= NH^2 - CO - NH - C^6H^3 \begin{matrix} \diagup N - NH - C^6H^5 \\ \diagdown NH + HO - CO - CH^3. \end{matrix}$$

Action des alcalis. — Les alcalis se bornent à lui enlever le radical acétyle.

Dissoute dans de la potasse à 15 pour 100 contenant un quart de son volume d'alcool et maintenue 1 heure 30 minutes au bain-marie, elle se transforme entièrement, sans que du reste la solution change d'aspect. Lorsqu'on neutralise l'alcali après évaporation de l'alcool, pour 5g de produit initial, il se précipite 4g et plus d'une nouvelle cyanamide qui n'est autre, comme on va le voir, que la cyanochrysoïdine.

Dans le filtrat rendu de nouveau alcalin, puis évaporé à sec, il est aisé de caractériser la présence d'acide acétique, soit par l'acide sulfurique concentré, soit par chauffage avec de l'acide arsénieux.

Cyanochrysoïdine (benzènazométamidophénylcyanamide). — La substance isolée dans cette dernière opération est encore une cyanamide primaire, car non seulement elle donne des sels alcalins et un dérivé monobenzoylé, mais encore, soumise à l'action des acides ou de l'eau oxygénée, elle se convertit en urée. Elle correspond d'autre part à la chrysoïdine comme amine, car on en retire cette base lorsqu'on la dégrade suivant la méthode mentionnée plus haut, par l'hydroxylamine ; et inversement, on la reproduit par l'action des dérivés halogénés du cyanogène sur cette chrysoïdine.

C'est donc vraisemblablement

$$CN - \underset{(1)}{NH} - C^6H^3 \begin{matrix} \diagup \underset{(4)}{N} - NH - C^6H^5 \\ \diagdown \underset{(3)}{NH} \end{matrix}.$$

Partie expérimentale : Préparations. — I. — La véritable manière de préparer ce corps est celle qui vient d'être exposée, c'est-à-dire la saponification par les alcalis du dérivé acétylé précédent.

Le précipité brun recueilli dans cette opération est redissous dans la potasse, reprécipité en présence d'alcool, enfin cristallisé à plusieurs reprises dans l'alcool à 90° bouillant (¹).

II. — Il en est une seconde méthode d'obtention, par cyanuration directe de l'azoamidé, comme pour les autres azocyanamides; mais, plus encore que pour elles, les rendements ici sont défectueux, et cette synthèse partielle ne peut que servir à confirmer la formule assignée au composé.

Si l'on part de la chrysoïdine commerciale qui est un chlorhydrate, il faut d'abord libérer la base par la potasse caustique. On opère dans l'alcool à 66 pour 100 et l'on emploie le bromure de cyanogène en excès. On chauffe 1 heure à 50°-60°, et fait reposer environ 2 jours à la température du laboratoire. Après addition de potasse, on laisse l'alcool s'évaporer librement. En diluant le résidu avec de l'eau, on fait déposer des grumeaux abondants qui contiennent un peu de chrysoïdine non modifiée; le liquide qu'on en sépare précipite, lorsqu'on le sature par un acide, une masse amorphe jaune. Deux cristallisations successives dans l'alcool lui donnent l'aspect de petits prismes bruns, entièrement identiques avec le produit de la préparation précédente. La quantité en atteint à peine $0^g,5$ à 1^g pour 10^g de chrysoïdine.

Analyse. — Matière : $0^g,1218$. Volume d'azote : $31^{cm^3},35$. Pression : 756^{mm}. Température : 16°.

Azote pour 100	29,84
» calculé pour $C^{13}H^{11}N^5$.	29,53

(¹) Au besoin après une purification au benzène et au noir, suivant le mode adopté pour le dérivé acetylé lui-même.

Propriétés. — La cyanochrysoïdine cristallisée est en petites aiguilles brillantes aplaties, assez courtes, de teinte jaune brun, fusibles à 186° [1]. Elle se dissout facilement dans l'alcool, un peu dans l'eau, un peu aussi dans le benzène, mieux dans l'éther.

Elle se combine aux bases; elle est monoatomique : il suffit de 1 molécule d'alcali pour en dissoudre 1 molécule. En leur présence elle est fort stable, puisque, après plus de 1 heure de contact avec de la potasse à l'ébullition, dans la désagrégation du dérivé acétylé, elle n'a subi aucune destruction appréciable.

Action des acides. — Les acides minéraux étendus la eolorent en violet, mais ne semblent pas former avec elle de combinaison stable. Par leur action un peu prolongée, la cyanochrysoïdine subit l'hydratation si souvent constatée. Le résidu d'évaporation de la solution alcoolique qu'on a d'abord rendue chlorhydrique et fait bouillir 20 minutes reste constitué, après des lavages à l'eau, avec un alcali et enfin au benzène, par de la *chrysoïdylurée* à peu près pure; celle-ci cristallise dans l'alcool à 40 pour 100 par refroidissement, en aiguilles plates ou paillettes d'un beau jaune d'or, fusibles à 196°-198°, ou à 211° seulement si on les chauffe un peu rapidement :

$$NH^2 - CO - \underset{(1)}{NH} - C^6H^3 \begin{cases} \underset{(4)}{N} - NH - C^6H^5 \\ \underset{(3)}{NH} \end{cases} .$$

Analyse. — Matière : $0^g,1876$. Volume d'azote : $45^{cm^3},9$.
Pression : 753^{mm}. Température : $22°$.

Azote pour 100..........	27,455
» calculé pour $C^{13}H^{13}ON^5$.	27,45

La solubilité est moyenne dans l'alcool, faible dans le benzène et l'éther; elle est médiocre aussi, mais sensible

[1] En maintenant longuement la substance à une température un peu inférieure, elle commence à fondre quelques degrés plus bas vers 178°-180°.

dans l'acide chlorhydrique étendu, qui les teinte en violet cramoisi en s'y combinant. Cette affinité pour les acides, plus énergique que chez les azourées déjà étudiées, tient à la présence du groupe amidogène encore libre dans la molécule en position (3). L'ébullition dans l'eau suffit à détruire ces combinaisons.

Action de l'hydroxylamine. — Une petite quantité de cyanochrysoïdine, 5^g, dissoute dans l'alcool a été mêlée de potasse caustique, $1^g,2$, pour en former le sel, puis de chlorhydrate d'hydroxylamine, $1^g,5$; après 3 jours, l'alcool fut évaporé; son départ fit déposer un magma cristallin qu'on reprit par l'acide chlorhydrique faible. La liqueur brune obtenue déposa par addition de potasse environ $0^g,4$ de petites aiguilles jaunes fusibles à 117°, présentant les caractères de la chrysoïdine (¹) et sa composition.

Analyse. — Matière : $0^g,1008$. Volume d'azote : $26^{cm^3},15$. Pression : $750^{mm},2$. Température : 23°.

Azote pour 100........................	26,67
» calculé pour $C^{12}H^{12}N^4$.	26,41

Quant au reste, fondant à 210° et représentant 4^g, il fut reconnu être l'urée précédente.

Le dérivé *benzoylé*, par action du chlorure de benzoyle sur le sel de potassium de la cyanamide, cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaune vif, fusibles à 233°, peu solubles dans l'éther. C'est

$$\begin{matrix} C^6H^5-CO \\ CN \end{matrix}\!\!>\underset{(1)}{N}-C^6H^3\!\!<\!\!\begin{matrix} \underset{(4)}{N}-NH-C^6H^5 \\ \underset{(3)}{NH} \end{matrix}.$$

Analyse. — Matière : $0^g,1040$. Volume d'azote : $18^{cm^3},3$. Pression : 748^{mm}. Température : 13°.

Azote pour 100........................	20,46
» calculé pour $C^{20}H^{15}ON^5$..	20,52

(¹) WITT, *Ber.*, t. X, p. 656.

III. — Action sur les cyanamidophénylurées.

Les deux phénylurées cyanamidées, la méta et la para, se combinent avec le chlorure de diazobenzol dans les conditions habituelles. Mais la para, comparable en cela aux autres cyanamides parasubstituées, engendre un produit instable, qui se décompose au moment même de la copulation ([1]), en dégageant de l'azote et abandonnant une mousse demi-solide, brunâtre, extrêmement volumineuse. Il ne m'a pas été possible jusqu'ici d'en retirer de composé défini.

Au contraire, le dérivé méta fournit, comme on pouvait s'y attendre, une combinaison stable.

Carbonylcyanochrysoïdine (benzèneazocarbonylmétamidophénylcyanamide). — Le composé nouveau est colorant et possède les propriétés des cyanamides monoatomiques : il se dissout dans les alcalis en donnant des sels stables et, par les acides, s'hydrate en donnant l'urée correspondante.

Mais, à l'analyse, on s'aperçoit que la substance a perdu une partie de son azote, qu'on retrouve d'ailleurs sous forme d'ammoniaque dans les eaux mères de copulation. D'après sa teneur en cet élément, elle paraît répondre à la formule de la carbonylcyanochrysoïdine,

$$CN - \underset{(1)}{NH} - C^6H^3 \begin{cases} \overset{(4)}{N} - N - C^6H^5 \\ \quad\ \ | \\ \underset{(3)}{N} - CO \end{cases},$$

qui se formerait d'après les équations suivantes :

$$(1)\ CN - NK - C^6H^4 - NH - CO - NH^2 + Cl - N = N - C^6H^5$$
$$= KCl + CN - NH - C^6H^3 \begin{cases} N - NH - C^6H^5 \\ N - CO - NH^2 \end{cases}$$

([1]) Page 224.

et

$$(2) \quad CN - NH - C^6H^3\begin{cases} N - NH - C^6H^5 \\ N - CO - NH^2 \end{cases}$$
$$= NH^3 + CN - NH - C^6H^3\begin{cases} N - N - C^6H^5 \\ \quad\;\; | \\ N - CO \end{cases}.$$

Ce corps, par une action prolongée des alcalis caustiques, leur cède de l'acide carbonique et se transforme presque quantitativement, sans perte d'ammoniaque, en cyanochrysoïdine, qui n'en diffère que par un carbonyle en moins :

$$CN - NH - C^6H^3\begin{cases} N - N - C^6H^5 \\ \quad\;\; | \\ N - CO \end{cases} + H^2O$$
$$= CN - NH - C^6H^3\begin{cases} N - NH - C^6H^5 \\ NH \end{cases} + CO^2.$$

Pourtant il n'est pas azoïque comme celle-ci et sa structure paraît plutôt se rapprocher de celle de l'imidonaphtophénylcétotriazine ([1]), ou mieux de la naphtophénylcétotriazine de Goldschmidt ([2]) et de l'α-tolutolylcétotriazine de Busch ([3]), car les réducteurs ne le détruisent pas et le convertissent simplement, comme ces composés, en un dérivé dihydrogéné de même charpente interne :

$$CN - NH - C^6H^3\begin{cases} NH - N - C^6H^5 \\ \qquad\;\; | \\ NH - CO \end{cases}.$$

Partie expérimentale : Préparation. — Le mélange des réactifs, métacyanamidophénylurée potassique et chlorure de diazobenzol, provoque la précipitation d'une masse brune pulvérulente; le liquide demeure coloré en jaune assez foncé; il développe par simple chauffage une odeur d'ammoniaque sensible, plus nette encore si, après l'avoir acidulé et concentré fortement, on le traite par un alcali.

([1]) Page 239.
([2]) Goldschmidt et Rosell, *Ber.*, t. XXIII, p. 503.
([3]) Busch, *Ber.*, t. XXXII, p. 2959.

Pour purifier le produit brut, il est redissous dans la potasse, ou mieux dans l'ammoniaque, et reprécipité après addition d'un demi-volume d'alcool, par l'acide acétique ou chlorhydrique dilué. On obtient ainsi une poudre cristalline brune, qui fond en se décomposant vers 258°.

Propriétés. — Recristallisée dans l'alcool bouillant, ce point de fusion ne varie pas; la substance est alors en prismes jaunes bruns, durs et brillants. Elle est soluble dans l'alcool en brun rouge, un peu dans l'éther et le benzène, très peu dans l'eau. Le rendement est d'au moins 80 pour 100 de la théorie.

D'après l'analyse, sa composition est bien

$$CN - \underset{(1)}{NH} - C^6H^3 \begin{cases} \overset{(4)}{N} - N - C^6H^5 \\ \quad\quad\ | \\ \underset{(3)}{N} - CO \end{cases}.$$

Analyse. — Matière : $0^g,1052$. Volume d'azote : $25^{cm^3},25$. Pression : $749^{mm},7$. Température : 22°.

Azote pour 100	26,91
» calculé pour $C^{14}H^9ON^5$..	26,61

Action des acides. — Cette cyanamide est d'une hydratation un peu plus paresseuse que les autres en général. Elle n'est attaquée qu'en proportions infimes par un chauffage de 2 heures de sa solution alcoolique contenant 5 pour 100 d'acide chlorhydrique.

On obtient l'*urée* par une ébullition de 15 minutes avec de l'acide chlorhydrique concentré; on étend d'eau et lave le précipité à la potasse, puis à l'eau alcoolique. Ce sont de petites aiguilles jaune foncé rougeâtre, infusibles jusqu'à 300°, insolubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool. La formule en est

$$NH^2 - CO - \underset{(1)}{NH} - C^6H^3 \begin{cases} \overset{(4)}{N} - N - C^6H^5 \\ \quad\quad\ | \\ \underset{(3)}{N} - CO \end{cases}.$$

Analyse. — Matière : 0g,1953. Volume d'azote : 42cm³,25.
Pression : 749mm. Température : 13°.

Azote pour 100	25,19
» calculé pour $C^{14}H^{11}O^2N^5$.	24,92

Action des alcalis. — Avec la potasse, la soude, l'ammoniaque étendues et leurs carbonates, en quantités équivalentes, on obtient, même à froid, une dissolution complète et stable de la cyanamide en brun rouge.

Si l'on dissout la substance dans des alcalis plus concentrés, à 10 ou 15 pour 100, contenant un tiers d'alcool, et qu'on maintienne 2 heures à l'ébullition, on ne perçoit à aucun moment de dégagement d'ammoniaque, on ne constate pas de changement d'aspect, et, par les acides, le liquide précipite encore en jaune brun; mais le dépôt, repris à la potasse étendue sans excès, reprécipité en présence d'un peu d'alcool, cristallisé deux ou trois fois dans l'alcool bouillant, fond à 186°-187° (1). C'est de la cyanochrysoïdine, que l'acide chlorhydrique dilué bouillant convertit en son urée fusible à 210°-211°; elle représente les trois quarts du produit initial.

Analyse. — Matière : 0g,1069. Volume d'azote : 27cm³,2.
Pression : 752mm,2. Température : 15°.

Azote pour 100	29,47
» calculé pour $C^{13}H^{11}N^5$..	29,53

En évaporant l'alcool qui l'a déposée, on en obtient encore, mais de moins pure; cette seconde portion, traitée à l'acide chlorhydrique faible, le colore en jaune foncé, en se teintant elle-même de violet : il faut la cristalliser encore dans l'alcool, après un léger lavage à l'ammoniaque faible, pour relever son point de fusion à 186°.

La liqueur chlorhydrique d'épuisement, neutralisée,

---

(1) Il faut mettre à part les premiers cristaux déposés qui contiennent de la matière non transformée.

sépare des aiguilles jaune clair peu abondantes, au plus quelques centièmes du produit total; comme je pouvais supposer, à l'intensité de teinte de ses solutions, que c'était une matière colorante, je lui appliquai la méthode de détermination des colorants de MM. Seyewetz et Sisley (1). Elle monte sur fibre de coton mordancé au tanin et émétique, donne une teinte jaune foncé, devient rouge cerise par l'acide chlorhydrique concentré, est démontée par l'acide acétique bouillant; la solution, alcalinisée à l'ammoniaque, abandonne la couleur à l'éther, qui se teinte en brun; ce sont les traits de la chrysoïdine, dont elle présente aussi le point de fusion de 117°. Elle provient sans doute d'une hydrolyse partielle par les alcalis du dérivé cyané qu'elle accompagne.

Action des réducteurs. — Leur action est comparable à celle qu'ils exercent sur la β-naphtophénylimidocétotriazine : comme pour celle-ci, la solution alcoolique de la substance, rendue très chlorhydrique, a été traitée à chaud par le chlorure stanneux chlorhydrique (2). Après décoloration on a étendu d'eau, atténué l'acidité par l'ammoniaque et fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure d'étain entraîne en partie le produit de réduction, qu'on isole du précipité en l'épuisant à l'alcool et évaporant à sec, le plus possible à l'abri de l'air; mais la plus grosse part se trouve dans les eaux mères du sulfure, d'où on l'extrait par une dessiccation presque complète à chaud dans le vide. On fait recristalliser dans l'acétone par évaporation, ou par refroidissement dans une très petite masse d'eau bouillante.

Ce sont des aiguilles plates, incolores ou paille, jaunissant assez rapidement à l'air, fusibles à 210° en se décom-

(1) SEYEWETZ et SISLEY, *Chimie des matières colorantes*, Paris, 1906.

(2) Cette réduction réussit encore par la voie électrolytique en l'opérant comme pour l'imidocarbonylbenzènazo-β-naphtylamine.

posant; elles se dissolvent abondamment dans l'eau, beaucoup aussi dans l'alcool, l'acétone, le méthylène, très peu dans l'éther et le benzène.

Ce composé est très soluble également dans les alcalis; dans les acides, au contraire, il ne l'est pas sensiblement plus que dans l'eau pure et se comporte ainsi en cyanamide primaire; ce n'est pas une base, non plus que les hydrocétotriazines (¹). Ses dissolutions alcalines ou même simplement aqueuses jaunissent puis brunissent lentement au contact de l'atmosphère, et plus rapidement par l'action des oxydants, tels que les hypochlorites et l'eau oxygénée; réducteur énergique, il ramène à l'état ferreux les sels ferriques en les colorant d'abord en bleu, il détruit le permanganate et précipite, mais seulement à la longue, les liqueurs cupropotassiques; enfin, il sépare à l'état métallique l'argent de ses sels en liqueur ammoniacale aussi bien que neutre.

J'ai profité de cette propriété pour évaluer l'hydrogène réducteur qu'il contient, en pesant le métal qui se dépose par le mélange de nitrate d'argent étendu avec la solution aqueuse. Cet argent est soigneusement lavé à l'eau, puis à l'ammoniaque avant sa dessiccation. D'après ce dosage la substance contient 2 atomes d'hydrogène actif. C'est donc

$$CN - \underset{(1)}{NH} - C^6H^3 \begin{cases} \overset{(4)}{NH} - N - C^6H^5 \\ \qquad\quad | \\ \underset{(3)}{NH} - CO \end{cases},$$

c'est-à-dire la *dihydrocarbonylcyanochrysoïdine* ou dihydrobenzènazocarbonylmétamidophénylcyanamide.

Analyse. — *a.* Matière : $0^g,249$. Volume d'azote : $57^{cm^3},42$. Pression : 745^{mm}. Température : $15°$.

Azote pour 100		26,32
»	calculé pour $C^{14}H^{11}ON^5$.	26,41

(¹) BUSCH, *loc. cit.*

b. Pouvoir réducteur. Matière : $0^g,2432$. Argent : $0^g,1944$.

Hydrogène réducteur pour 1000	7,40
» pour 1000 calculé pour 2H dans $C^{14}H^{11}ON^5$	7,54

IV. — Action sur les phénylènedicyanamides.

Métaphénylènedicyanamide. — Si l'on traite les solutions alcalines de métaphénylènedicyanamide, qui contiennent ce corps sous la forme bibasique, par une seule molécule diazoïque, on se rend compte, après séparation du précipité obtenu, qu'il reste encore de la cyanamide en solution. Au contraire, on n'en trouve plus la moindre quantité si l'on emploie une proportion double du sel de diazonium, mais alors celui-ci demeure toujours en excès. C'est déjà là une indication pour la constitution des produits qui en résultent; en même temps, on reconnaît que dans les eaux mères il existe de l'ammoniaque, mais en quantité ne semblant pas en rapport défini avec les masses des réactifs.

Le précipité est complexe; lorsqu'on le traite par la potasse pour en extraire les cyanamides, une partie importante y reste insoluble, même si l'on prend la précaution d'ajouter de l'alcool à la lessive et de ne pas l'employer trop étendue. La liqueur alcaline, neutralisée par un acide dilué, donne la bibenzènazophénylènedicyanamide

$$\begin{matrix} C^6H^5-N=\overset{(1)}{N} \\ CN-\underset{(2)}{NH} \end{matrix}\!\!>C^6H^2\!<\!\!\begin{matrix} \overset{(5)}{N}=N-C^6H^5 \\ \underset{(4)}{NH}-CN \end{matrix}.$$

Le résidu imprégné de dix fois son poids d'alcool est additionné de presque autant d'acide chlorhydrique concentré; il s'y dissout à peu près en totalité; mais, en étendant d'eau, une partie reprécipite; on la sépare avec le résidu insoluble. La solution acide abandonne par neutralisation une base qui n'est autre, comme on le verra, que

l'imide de la carbonylcyanochrysoïdine

$$CN - \underset{(1)}{NH} - C^6H^3 \begin{matrix} \overset{(4)}{\diagup} N - N - C^6H^5 \\ \qquad | \\ \underset{(3)}{\diagdown} N - C = NH \end{matrix}.$$

Enfin, dans la portion déposée par dilution, à côté du corps précédent, est en faibles proportions un dérivé plus voisin de la diasazodicyanamide : la bibenzènazobicarbonylmétaphénylènediamine

$$\begin{matrix} C^6H^5 - N - N \overset{(2)}{\diagdown} \\ \qquad\quad | \\ \qquad CO - \underset{(1)}{N} \diagup \end{matrix} C^6H^2 \begin{matrix} \overset{(4)}{\diagup} N - N - C^6H^5 \\ \qquad | \\ \underset{(5)}{\diagdown} N - CO \end{matrix}.$$

Ces deux derniers préexistent dans le mélange et ne sont pas dus à l'action sur d'autres combinaisons des réactifs employés à leur extraction, car on peut les séparer par des épuisements répétés aux solvants neutres, à l'éther acétique ou à l'acétone par exemple.

Bibenzènazométaphénylènedicyanamide. — Ce composé, purifié à la manière des autres dicyanamides, par des dissolutions alcalines suivies de passages sur noir et séparation par les acides, est précipité pour la dernière fois en liqueur ammoniacale coupée d'un tiers d'alcool, au moyen d'acide chlorhydrique très étendu.

Il se présente alors en petites aiguilles jaunes fondant mal vers 250°-252°. Il cristallise en prismes bruns assez foncés par évaporation de l'alcool ou mieux d'un mélange alcool-acétone; il est soluble assez facilement dans ces solvants, moins dans les éthers acétique, éthylique ou le benzène.

Analyse. — Matière : $0^g,1904$. Volume d'azote : $49^{cm^3},8$.
Pression : 759^{mm}. Température : 13°.

Azote pour 100	....	30,87
»	calculé pour $C^{20}H^{14}N^8$....	30,60

Insoluble dans les acides dilués, il se dissout dans les

solutions alcalines étendues, même dans l'ammoniaque, en brun orangé, mais il exige pour cela deux équivalents de base : 93^{cm^3} de potasse à 1 pour 100 pour 3^g; cela démontre sa diatomicité.

Lorsqu'on le soumet à l'acide chlorhydrique chaud, où il se dissout en rouge violet, il perd de l'ammoniaque qu'on retrouve dans la liqueur acide; et par dilution il se dépose un nouveau corps, de couleur brune, neutre, car il est insoluble à la fois dans les alcalis et dans les acides.

Pour l'avoir pur, il faut le laver à plusieurs reprises à l'eau chlorhydrique un peu alcoolisée, continuer par un lavage à la potasse, et enfin épuiser à l'alcool ([1]); il reste insoluble sous forme de poudre jaune brun qu'on cristallise dans l'acide acétique bouillant.

Ce sont des prismes durs, jaunes, assez brillants, fondant seulement à température élevée, très sensiblement plus haut que 310°, assez peu solubles dans l'alcool, comme d'ordinaire les cétotriazines, peu dans l'éther acétique et presque pas dans le benzène ou l'éther. A l'analyse, c'est bien la *bibenzènazobicarbonylmétaphénylènediamine*

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - N - N^{(2)} \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CO - N_{(1)} \end{array} \!\!\gg C^6H^2 \ll\! \begin{array}{l} {}^{(4)}N - N - C^6H^5 \\ \qquad\quad\;\; | \\ {}_{(5)}N - CO \end{array} .$$

Analyse. — Matière : $0^g,1216$. Volume d'azote : $24^{cm^3},2$. Pression : 752^{mm}. Température : 19°.

Azote pour 100	22,63
» calculé pour $C^{20}H^{12}O^2N^6$..	22,82

([1]) Dans cet alcool se trouve une substance neutre cristallisant du benzène. en longues aiguilles jaunes, sublimables, fondant à 235°, contenant 17,5 pour 100 d'azote et qui, par des évaporations répétées en présence d'eau, finit par donner le dérivé dicarbonylé. Peut-être serait-ce le diuréthane

$$\begin{array}{r} C^6H^5 - NH - N \\ C^2H^5OCO - N \end{array} \!\!\gg C^6H^2 \ll\! \begin{array}{l} N - NH - C^6H^5 \\ N - COOC^2H^5 \end{array} ?$$

La quantité isolée a été trop faible pour en achever l'étude.

Sa nature cétotriazinique est confirmée par l'action de la potasse alcoolique à 20 pour 100. Après 2 heures d'ébullition en sa présence, le corps qui s'y est dissous lentement se dépose au refroidissement en aiguilles jaunes, fondant à 250°, et qui s'identifient par toutes leurs propriétés et par l'analyse avec la bibenzènazométaphénylènediamine de Griess [1] :

$$C^6H^5-NH-N\overset{(2)}{\ } \!\!\begin{array}{c}\diagdown \\ NH\diagup\end{array}\!\! C^6H^2 \!\!\begin{array}{c}\diagup \\ \diagdown NH\end{array}\!\! \overset{(4)}{\ }N-NH-C^6H^5$$

(1) (4)

Analyse. — Matière : $0^g,0988$. Volume d'azote : $22^{cm^3},15$. Pression : 758^{mm}. Température : 16°.

Azote pour 100	26,06
» calculé pour $C^{18}H^{16}N^6$....	26,58

Celle-ci, du reste, traitée à froid par l'oxychlorure de carbone, redonne ce dérivé bicarbonylé en quantités presque théoriques.

Enfin, cette bibenzènazobicarbonylphénylènediamine est aussi la substance qu'on a obtenue comme dernier résidu en traitant par les divers dissolvants le produit de réaction du diazobenzol et de la phénylènedicyanamide. La partie insoluble dans les acides étendus, longuement lavée à l'alcool froid, est constituée par une poudre brune infusible avant 310°, peu soluble dans les solvants neutres, davantage dans l'acide acétique concentré chaud, détruite par les alcalis bouillants, et que l'analyse identifie.

Analyse. — Matière : $0^g,1516$. Volume d'azote : $30^{cm^3},6$. Pression : 746^{mm}. Température : 17°.

Azote pour 100	22,96
» calculé pour $C^{20}H^{12}O^4N^6$ ..	22,83

L'alcool de lavage contient à la fois de l'imidocarbonylcyanochrysoïdine décrite plus bas, et un composé plus

(1) GRIESS, *Ber.*, t. XVI, p. 2028.

soluble dans l'alcoól, mais moins dans l'acétone, insoluble aux acides et aux alcalis, assez peu abondant. Ce sont des paillettes brunes fondant vers 238°-240° en se décomposant. L'ébullition avec les alcalis faibles leur fait perdre de l'ammoniaque et les transforme en chrysoïdylurée accompagnée de chrysoïdine. Cette substance serait la *benzènazométaphénylènediuree*

$$\begin{matrix} C^6H^5-N=N \\ NH^2-CO-NH \end{matrix}\!\!>\!C^6H^3-NH-CO-NH^2.$$

Analyse. — Matière : $0^g,1258$. Volume d'azote : $30^{cm^3},25$. Pression : $751^{mm},3$. Température : 17°.

Azote pour 100........................	27,53
» calculé pour $C^{14}H^{14}O^2N^6$.	28,18

Imidocarbonylcyanochrysoïdine (Benzènazoimidocarbonylamidophénylcyanamide). — Le produit séparé des précédents par les acides est cristallisé soit dans l'éther acétique bouillant, soit mieux dans le mélange d'acétone et de cet éther. Il est en aiguilles courtes presque noires, rouges par transparence, assez solubles dans l'alcool, très peu dans l'eau, peu dans l'éther et le benzène. Elles retiennent énergiquement l'humidité, même à 100°, et une fois séchées en absorbent à l'air. Elles fondent à 290° par chauffage progressif, mais à 200° déjà, par chauffage brusque; si l'on poursuit en ce cas l'élévation de la température, elles se solidifient après un moment et fondent de nouveau à 290°. L'analyse, après dessiccation à 125°, correspond à la formule

$$CN-NH\underset{(1)}{-}C^6H^3\begin{matrix} \overset{(4)}{\diagup}N-N-C^6H^5 \\ \underset{(3)}{\diagdown}N-C=NH. \end{matrix}$$

Analyse. — Matière : $0^g,1434$. Volume d'azote : 41^{cm^3}. Pression : 752^{mm}. Température : 19°.

Azote pour 100........................	32,51
» calculé pour $C^{14}H^{10}N^6$....	32,06

Par l'acide acétique concentré, les cristaux deviennent d'un beau rouge vif en donnant sans doute un acétate, mais qui perd de l'acide lorsqu'on tente de le purifier, et qui n'a pas été étudié pour cette raison.

Le chlorhydrate est plus stable; on l'obtient en évaporant lentement la solution alcoolique, à laquelle on a ajouté de l'acide chlorhydrique. Ce sont des prismes jaunes orangés, fusibles vers 230°. Ils ont la constitution d'un monochlorhydrate

$$CN - NH - C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} N - N - C^6H^5 \\ \quad\;\; | \\ N - C = NH, HCl. \end{array} \right.$$

Analyse. — Matière : 0g,2216. Chlorure d'argent : 0g,1050.

Chlore pour 100	11,70
» calculé pour $C^{14}H^{11}N^6Cl$.	11,93

Bien que la molécule contienne une fonction cyanamique, elle est peu acide et ne se dissout ni dans l'ammoniaque saturée, ni dans les alcalis fixes étendus; mais, s'ils sont concentrés et surtout si l'on chauffe, elle fournit avec eux des solutions orangées, et, après quelques minutes, durant lesquelles on perçoit un dégagement d'ammoniaque, les acides précipitent de la carbonylcyanochrysoïdine

$$CN - NH - C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} N - N - C^6H^5 \\ \quad\;\; | \\ N - CO \end{array} \right. ,$$

corps de caractère nettement acide, comme on sait. Le départ de l'azote imide, qui conférait à la molécule sa basicité, laisse apparaître plus fortement ses propriétés acides. Cette carbonylcyanochrysoïdine se sépare de l'imide non attaquée par redissolution dans l'ammoniaque, où seule elle est soluble, et dont les acides la reprécipitent; elle se reconnaît à son point de fusion de 258° et à sa conversion, si l'on prolonge le chauffage avec les alcalis, en cyanochrysoïdine, fusible à 186° (¹), identifiée à son tour par sa transformation en urée, fondant à 210°.

(¹) Page 258.

Les relations de ces différents composés entre eux et les analogies qu'ils présentent avec les cétotriazines et imidocétotriazines connues sont assez claires pour que, sans autre démonstration, on puisse tenir pour suffisamment fixées les constitutions qui leur ont été attribuées.

Je me propose de revenir ailleurs sur l'étude de ce groupe de triazines, dont il serait facile d'obtenir de nombreux exemplaires nouveaux à partir des précédents et qui, peut-être, pourrait présenter un intérêt au point de vue des applications pratiques.

Paraphénylènedicyanamide. — La paraphénylènedicyanamide trop impure, et dont l'existence à l'état de sel bibasique en solution dans l'eau est incertaine, n'a pas été soumise à la copulation; le résultat se rapprocherait sans doute de celui que donne en pareil cas la paracyanamidourée : ainsi que les autres cyanamides parasubstituées, celle-ci livre en fin de compte un mélange complexe qui n'a pu être résolu en ses constituants. Aussi m'en suis-je tenu ici à l'examen du seul dérivé méta.

CONCLUSIONS.

En résumé :

1° J'ai modifié, de manière à les rendre plus commodes et à en tirer des produits plus purs, les deux méthodes de préparation des cyanamides de Cloez et Cannizzaro et d'Hoffmann.

2° A leur aide, ainsi transformées, j'ai préparé les cyanamides aromatiques monoatomiques déjà connues et des cyanamides nouvelles; pour quelques-unes de celles-ci, j'ai dû apporter des changements appréciables au procédé général d'obtention; c'est le cas des bromo-, iodo- et nitrophénylcyanamides.

3° J'ai reconnu que, parfois, la formation de cyanamide s'accompagne de phénomènes accessoires : hydratations, condensations internes, etc., qui changent la nature du produit final ; ainsi :

a. En cherchant à obtenir la paraphénylènedicyanamide, j'ai isolé la paracyanamidophénylurée ;

b. En cherchant l'orthophénylènedicyanamide, c'est la phénylèneguanidine ou amidobenzimidazol, et l'imidodicarbonylamidobenzimidazol que j'ai obtenus ;

c. En cherchant la métacyanamidobenzamide ou le métacyanamidobenzoate d'éthyle, c'est à l'acide métacyanamidobenzoïque déjà connu que je suis parvenu.

4° J'ai établi la formule et la constitution des corps nouveaux ainsi séparés.

5° A partir des cyanamides, j'ai formé :

a. Les urées correspondantes lorsqu'elles étaient inconnues ;

b. Des benzoylcyanamides.

6° J'ai étudié l'action de l'hydroxylamine sur ces cyanamides : elle est purement hydratante ; elle conduit à l'urée correspondante et à une petite quantité de l'amine d'où dérive la cyanamide. Cette propriété peut être utilisée pour déterminer la nature des cyanamides inconnues.

7° J'ai établi que l'action de l'eau oxygénée sur les nitriles s'étend aux cyanamides qui sont encore ramenées à l'état d'urées.

8° C'est encore l'urée qui résulte de l'action du chlorhydrate d'hydrazine sur ces cyanamides.

9° J'ai montré que les diazoïques se copulent avec les cyanamides aromatiques en donnant d'abord une diazocyanamide qui :

a. Lorsque le noyau aromatique a sa position para libre, se transpose en une paraazocyanamide ;

b. Lorsque cette position est déjà occupée, se détruit en donnant des produits qui n'ont pu qu'en partie être

déterminés; mais le mécanisme de la décomposition peut s'expliquer cependant d'après les composés définis retirés de la masse réactionnelle.

10° J'ai noté que la présence de groupements fortement électro-négatifs fixés sur le noyau aromatique empêche cette copulation.

11° Si la cyanamide appartient à la série naphtalénique et que le groupement fonctionnel s'y trouve en β, il y a copulation, bien que la position 4 ne soit pas libre ; elle se fait en 1 ou α, mais est suivie d'une transposition interne conduisant à la benzènazoimidocarbonyl-β-naphtylamine ou imido-β-naphtophénylcétotriazine.

12° Des condensations semblables ou analogues s'observent dans la série benzénique, lorsque, en méta, la cyanamide porte un groupement uréique ou cyanamique; elles donnent des corps divers à noyau cétotriazinique.

13° J'ai préparé à l'aide de cette copulation une série d'azocyanamides; ce sont des matières colorantes dont les teintes rappellent celles des azoamidés correspondants.

14° Je les ai transformées :

a. En azourées;

b. En azobenzoylcyanamides.

CORPS NOUVEAUX.

Cyanamides simples :

1. Pseudocumidylcyanamide.

2, 3, 4. Ortho-, méta-, parabromophénylcyanamides.

5. Paraiodophénylcyanamide.

6, 7, 8. Ortho-, méta-, paranitrophénylcyanamides.

Cyanamides complexes :

9. Métaéthoxyphénylcyanamide.

10, 11. Méta-, paracyanamidophénylurées.

12. Métacyanamidocétanilide.

Dicyanamides :

13. Métaphénylènedicyanamide.
14. Paraphénylènedicyanamide.

Urées :

15. Pseudocumidylurée.
16. Métaéthoxyphénylurée.
17. Orthobromophénylurée.
18. Paraiodophénylurée.
19. Paranitrophénylurée.

Cyanamides benzoylées :

20. Pseudocumidylbenzoylcyanamide.
21, 22, 23. Ortho-, méta-, paranitrophénylbenzoylcyanamides.

Dérivés divers :

24. Orthophénylèneguanidine ou amidobenzimidazol.
24 *bis*. Chlorhydrate et sulfate.
25. Benzoylorthophénylèneguanidine.
26. Imidodicarbonylorthophénylèneguanidine.
26 *bis*. Sel de potassium.

Azocyanamides :

27. Benzènazoparaphénylcyanamide.
28, 29. Benzènazo-ortho- et métatolylcyanamides.
30. Benzènazo- α-naphtylcyanamide.
31, 32. Benzènazoortho- et métaéthoxyphénylcyanamides
33. Benzènazoacétamidophénylcyanamide.
34. Bibenzènazométaphénylènedicyanamide.
35. Cyanochrysoïdine.

Azourées :

36. Benzènazophénylurée.
37, 38. Benzènazoortho- et métatolylurées.
39. Benzènazo-α-naphtylurée.
40. Benzènazoorthoéthoxyphénylurée.
41. Chrysoïdylurée.

Cyanamides benzoylées :

42. Benzènazophénylbenzoylcyanamide.

43, 44. Benzènazoortho- et métatolylbenzoylcyanamides.
45. Cyanobenzoylchrysoïdine.

Dérivés divers :

46. Benzènazoimidocarbonyl-β-naphtylamine ou imido-β-naphtophénylcétotriazine.
46 *bis*. Ses sels (chlorhydrate, bichromate).
47. Dihydroimido-β-naphtophénylcétotriazine (chlorhydrate).
48. Carbonylcyanochrysoïdine.
49. Dihydrocarbonylcyanochrysoïdine.
50. Carbonylchrysoïdylurée.
51. Bibenzènazobicarbonylmétaphénylènediamine.
52. Benzènazoimidocarbonylamidophénylcyanamide.
52 *bis*. Son chlorhydrate.
53. Benzèneazométaphénylènediurée.

SUR LES ACIDES α-CAMPHORAMIQUES;

PAR Mlle G. FREYLON.

On sait qu'on désigne sous le nom d'*acides camphoramiques* les amides acides ou monoamides de l'acide camphorique.

Ils répondent, suivant la nature de la base constituant leur molécule, à l'une des formules générales

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}COOH\\ COAzH^2\end{matrix}\right. \quad \text{ou bien} \quad C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}COOH\\ COAzH-R\end{matrix}\right.$$

ou enfin

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}COOH\\ Az\left\langle\begin{matrix}R\\ R'.\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

D'autre part, comme les deux carboxyles de l'acide

camphorique ne sont pas identiques, il peut exister pour chaque cas envisagé deux acides camphoramiques différents, suivant que l'un ou l'autre des deux carboxyles est combiné à la base.

Pour distinguer les deux produits isomères qui peuvent ainsi dériver de l'acide camphorique, on est convenu de désigner par β les produits dans lesquels le carboxyle correspondant au carbonyle du camphre est conservé intact, tandis qu'on désigne par α les produits isomères où le carbonyle conservé est celui qui résulte de l'oxydation du groupement méthylène du camphre.

Ainsi, en adoptant la formule de constitution du camphre donnée par Bredt (1), l'acide camphorique et les deux acides camphoramiques simples sont représentés par les schémas suivants :

$$\begin{array}{lcl} CH^2 - & CH & - CH^2\,\alpha \\ \mid\; CH^3 - & \overset{|}{\underset{|}{C}} & - CH^3 \;\mid \\ CH^2 - & C & - CO\,\beta \\ & \mid & \\ & CH^3 & \end{array}$$

Camphre
(formule Bredt).

$$\begin{array}{lcl} CH^2 - & CH & - COOH\,\alpha \\ \mid\; CH^3 - & \overset{|}{\underset{|}{C}} & CH^3 \\ CH^2 - & C & - COOH\,\beta \\ & \mid & \\ & CH^3 & \end{array}$$

Acide camphorique.

$$\begin{array}{lcl} CH^2 - & CH & - COAzH^2\,\alpha \\ \mid\; CH^3 - & \overset{|}{\underset{|}{C}} & - CH^3 \\ CH^2 - & C & - COOH\,\beta \\ & \mid & \\ & CH^3 & \end{array}$$

Acide α-camphoramique.

$$\begin{array}{lcl} CH^2 - & CH & - COOH\,\alpha \\ \mid\; CH^3 - & \overset{|}{\underset{|}{C}} & - CH^3 \\ CH^2 - & C & - COAzH^2\,\beta \end{array}$$

Acide β-camphoramique.

L'acide α-camphoramique proprement dit fut découvert par Laurent (2) dans le produit de l'action de l'AzH^3 aqueuse sous l'anhydride camphorique.

---

(1) BREDT, *Liebig's Annalen*, t. CCLXXXIX, 1896, p. 15; *Berichte*, t. XXVIII, p. 547.

(2) LAURENT, *Liebig's Annalen*, t. LX, p. 326.

MM. Claisen et Manassé (1) l'obtinrent également en traitant l'isonitroso-camphre par HCl bouillant et en établirent ainsi la constitution. Peu de temps après, MM. Auwers et Schnell (2), remplaçant dans la réaction de Laurent l'AzH^3 par la méthyl- et la diméthylamine, préparèrent les deux premiers acides α-camphoramiques substitués, à savoir les acides méthyl- et diméthylcamphoramiques.

Plus tard, enfin, MM. Noyes (3), Hoogewerff et W. van Dorp (4), étudiant de plus près les différents produits décrits par leurs prédécesseurs, montrèrent que, si dans l'action des bases sur l'anhydride camphorique ce sont les dérivés α qui prennent naissance presque exclusivement, en revanche on obtient de préférence les isomères β en soumettant les imides à l'action de la soude à 10 pour 100,

$$C^8H^{14}\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}AzH + NaOH = C^8H^{14}\begin{matrix}\diagup CO\,ONa\,\alpha \\ \diagdown CO\,AzH^2\,\beta.\end{matrix}$$

Les différents auteurs dont nous venons de parler n'ont pas cherché à préparer un plus grand nombre de dérivés, et, en particulier, ils n'ont pas cherché à obtenir les acides camphoramiques correspondant aux amines possédant 1^{at} de carbone asymétrique.

Il était cependant intéressant de savoir si, d'une façon générale, les acides camphoramiques constituent des dérivés propres à la caractérisation et à l'identification des amines, et surtout si, étant donnée l'activité optique de

(1) CLAISEN et MANASSÉ, *Liebig's Annalen*, t. CCLXXIV, 1893, p. 71; *Ex. Bl. S. Ch.*, t. X, p. 1028.

(2) AUWERS et SCHNELL, *D. ch. G.*, t. XXVI, 1893, p. 1522; *Ex. Bl. S. Ch.*, t. XII, 1894, p. 86.

(3) NOYES, *D. ch. G.*, t. XXVII, 1894, p. 917; t. XXVIII, 1895, p. 547; *Ex. Bl. S. Ch.*, t. XII, 1896, p. 1313; t. XVI, 1896 p. 458.

(4) HOOGEWERFF et VAN DORP, *R. T. Ch. Pays-Bas*, t. XIV, 1895, p. 252; *Bl. S. Ch.*, t. XV, 1890, p. 750.

l'acide camphorique, ces mêmes composés peuvent prendre place à côté des tartrates, bromocamphre-sulfonates, etc., comme dérivés susceptibles de permettre le dédoublement des amines racémiques en leurs inverses optiques.

C'est en nous plaçant à ce double point de vue que, sur les conseils de M. Bouveault, nous avons fait réagir l'anhydride camphorique sur quelques amines de condensations moléculaires variées.

Nos expériences ont porté sur deux bases ne possédant pas d'atome de carbone asymétrique :

L'une, secondaire, la diéthylamine

$$C^2H^5 - AzH - C^2H^5,$$

et l'autre, cyclique secondaire, la cyclodihexylamine

$$C^6H^{11} - AzH - C^6H^{11},$$

puis sur trois bases primaires possédant 1^{at} de carbone asymétrique :

Sur le 2-aminobutane

$$\begin{array}{c} CH^3 - \underset{\displaystyle AzH^2}{\underset{|}{CH}} - C^2H^5, \end{array}$$

sur le 4-aminooctane

$$\begin{array}{c} C^3H^7 - \underset{\displaystyle AzH^2}{\underset{|}{CH}} - C^4H^9 \end{array}$$

et, enfin, sur l'α-aminoéthylbenzène (¹)

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - \underset{\displaystyle AzH^2}{\underset{|}{CH}} - CH^3. \end{array}$$

Dans tous ces cas, sauf avec la cyclodihexylamine, la condensation avec l'anhydride camphorique s'est réalisée sans difficulté.

(¹) Voir *Ann. Chim. et Phys.*, 8ᵉ série, t. XV, p. 141.

Préparation des acides camphoramiques α.

MM. Auwers et Schnell (*loc. cit.*) ont préparé les acides méthyl- et diméthyl-camphoramiques α en faisant réagir une solution aqueuse à 33 pour 100 de méthyl- ou de diméthylamine sur l'anhydride camphorique.

Nous avons reconnu qu'avec les amines de poids moléculaire plus élevé il est nécessaire de ne pas employer de dissolvant.

Le procédé, auquel nous nous sommes arrêtée, consiste à mélanger purement et simplement la base avec la quantité moléculaire correspondante d'anhydride camphorique.

Au moment de cette addition, la température s'élève jusqu'à 40° ou 50°. On achève la réaction en chauffant la masse pendant 5 ou 6 heures, aux environs de 110° à 115°, au bain d'huile, dans un ballon ordinaire, ou bien en tube scellé si l'amine employée est volatile à cette température.

Après refroidissement, on broie la masse obtenue avec de l'oxyde d'éthyle additionné d'une solution de carbonate de potasse, et l'on filtre rapidement.

Le produit qui reste sur le filtre n'est autre chose que l'anhydride camphorique.

Quant à la solution éthérée, elle renferme des traces d'amine inaltérée, ainsi qu'un peu d'anhydride camphorique, tandis que la solution alcaline aqueuse contient le ou les acides camphoramiques désirés qu'on précipite en neutralisant la liqueur à l'aide d'un acide minéral et qu'on purifie par cristallisation.

Cette purification nous a permis de constater que, dans chacun des cas envisagés, il ne s'est formé qu'une sorte de dérivés présentant un point de fusion unique.

Étant données les expériences de nos devanciers, nous nous trouvons évidemment en présence des isomères α. Quant aux isomères β, il s'en forme peut-être, mais en si petite quantité que nous n'avons pu les isoler des eaux

mères où se trouvaient rassemblées les différentes impuretés, formant d'ailleurs un ensemble peu abondant.

Propriétés. — Les acides α-camphoriques substitués sont, en général, très bien cristallisés, insolubles dans l'eau, très peu solubles dans l'éther quand ils sont purs, assez solubles dans l'alcool.

Leur point de fusion est très net et assez élevé; aussi constituent-ils des dérivés susceptibles de rendre quelques services dans la caractérisation et l'identification des amines.

Malheureusement, ils ne se prêtent que difficilement et dans de mauvaises conditions à la régénération de l'amine primitive; ils sont, en effet, insensibles à l'action de la KOH alcoolique même à 170°-180°, et, pour les saponifier, il est nécessaire de les faire bouillir longtemps au réfrigérant à reflux avec de l'HCl fumant étendu de deux fois son volume d'eau.

En évaporant la solution chlorhydrique à siccité dans le vide, on obtient un mélange de chlorhydrate de la base et d'acide camphorique.

Ce mélange, traité par la potasse concentrée, met en liberté l'amine que, après entraînement par la vapeur d'eau, on extrait par agitation à l'oxyde d'éthyle et qu'on soumet à la rectification.

Parmi les différentes bases que nous avons combinées à l'acide camphorique, seule, la base possédant un groupement aromatique a donné deux acides camphoramiques isomères.

Nous étudierons, dès à présent, les acides camphoramiques dérivés des amines de la série grasse, l'étude du dédoublement des acides camphoramiques isomères dérivés de l'α-phényléthylamine ayant été faite dans un précédent Mémoire (1).

(1) Voir *Ann. Chim. et Phys.*, 8e série, t. XV, p. 141.

Nouveaux acides α-camphoramiques substitués.

I. — Dérivé de la diéthylamine.

On peut obtenir l'acide α-camphoramique correspondant

$$C^8H^{14}\Big\langle\begin{matrix}CO - Az - (C^2H^5)^2\,\alpha\\ COOH\end{matrix}$$

en abandonnant à lui-même pendant plusieurs semaines un mélange d'anhydride camphorique et de diéthylamine diluée dans l'oxyde d'éthyle anhydre, mais on l'obtient plus rapidement par le procédé que nous avons exposé précédemment.

L'acide α-diéthylcamphoramique se présente en belles aiguilles fondant à 169°-170° après cristallisation dans la benzine et l'éther de pétrole.

Analyse. — Trouvé : C = 65,63 ; H = 9,72 ; Az = 5,44.

Calculé pour $C^{14}H^{25}O^3Az$: C = 65,88 ; H = 9,80 ; Az = 5,49.

Pouvoir rotatoire spécifique (1). — Le corps est dissous dans l'alcool absolu.

Après cristallisation dans C^6H^6 et éther de pétrole :

$P = 1,3390$; $\pi = 15,2429$; $d = 0,826$; $\alpha_1 = 1°24'$ ou $1°,40$ pour $l = 1$.

Donc $(\alpha)_D^{20} = +19°,29$.

---

(1) Tous les pouvoirs rotatoires ont été déterminés à la température ordinaire et d'après la formule générale suivante, $(\alpha)_D^{20} = \frac{\alpha_1 \pi}{l.d.P}$, dans laquelle :

P représente le poids de la substance dissoute;

d, le poids spécifique de la solution à la température de l'expérience ;

π, le poids total de la solution;

α, la rotation observée exprimée en centièmes;

l, la longueur du tube (en décimètres).

II. — DÉRIVÉ DU 2-AMINOBUTANE $CH^3 - \underset{\displaystyle AzH^2}{CH} - C^2H^5$.

La base qui nous a servi de matière première provenait de la réduction, au moyen du Na et de l'alcool [procédé Moses Kann et Julius Tafel (*Berichte*, t. XXVII, 1894, p. 2308)], du 2-isonitrosobutane, dérivant lui-même de l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur la méthyléthylcétone industrielle préalablement rectifiée à la colonne.

Le 2-aminobutane, qui a déjà été préparé par Hoffmann (*Berichte*, t. VII, 1874, p. 513), s'obtient ainsi avec un rendement de 35 à 40 pour 100 par rapport au poids de l'oxime employée. Elle bout à 60°-70° sans présenter un point d'arrêt bien fixe.

La partie de l'oxime qui n'a pas réagi est régénérée presque entièrement.

La condensation de l'amine avec l'anhydride camphorique devrait fournir deux acides α-camphoramiques de formule

$$C^8H^{14}\begin{cases} CO - AzH - CH\begin{cases} C^2H^5 \\ CH^3 \end{cases} \alpha, \\ CO\,OH\,\beta, \end{cases}$$

l'un dextrogyre et l'autre lévogyre.

En réalité, elle ne fournit qu'un seul produit, même après plusieurs cristallisations par évaporation lente dans l'alcool méthylique, fondant constamment à 206°-208° et présentant toujours le même pouvoir rotatoire droit.

Analyse. — Trouvé : $C = 65,83$; $H = 9,85$; $Az = 5,69$.

Calculé pour $C^{14}H^{25}O^3Az$: $C = 65,88$; $H = 9,80$; $Az = 5,49$.

Pouvoir rotatoire spécifique. — En dissolution dans l'alcool absolu :

$P = 1,3837$; $\pi = 19,6924$; $d = 0,823$; $\alpha_1 = 1°40'$ ou $1°,66$ pour $l = 1$.

Donc $(\alpha)_D^{20} = +28°,80$.

En chauffant pendant plusieurs heures cet acide camphoramique avec de l'HCl à 30 pour 100, on obtient le chlorhydrate de la base primitive, d'où l'on peut mettre cette dernière en liberté par l'action de la potasse.

Le chlorhydrate ainsi obtenu n'est pas doué du pouvoir rotatoire.

III. — Dérivés du 4-aminooctane $C^3H^7 - \underset{AzH^2}{\overset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - C^4H^9$.

Le 4-aminooctane n'avait pas encore été décrit.

Nous l'avons préparé en partant de l'octanone (4), obtenue de son côté soit par l'action de SO^4H^2 étendu sur les deux octanediols (4-5), soit par l'oxydation de l'octanol (4), produits qui, on le sait, prennent naissance dans l'hydrogénation de la butyroïne

$$(C^3H^7 - CO - CHOH - C^3H^7)$$

par le sodium et l'alcool (MM. Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXV, p. 638-649).

Nous avons cherché à transformer directement cette cétone en amine par le procédé de Leuckart dont il sera question plus loin, mais sans aucun succès; aussi avons-nous dû avoir recours à la réduction de l'oxime correspondante.

En traitant l'octanone (4) par le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de ZnO (procédé Crismer), nous avons obtenu, avec un rendement de 75 pour 100, l'oxime en question

$$C^3H^7 - \underset{\underset{AzOH}{\|}}{C} - C^4H^9.$$

Ce corps, qui n'avait pas encore été préparé, bout à 116°-117° sous 20mm.

Analyse. — Trouvé : C = 67,48 ; H = 12,31 ; Az = 9,61.

Calculé pour $C^8H^{17}AzO$: C = 67,13 ; H = 11,9 ; Az = 9,79.

Soumise à l'action du sodium au sein de l'alcool, cette oxime est réduite en 4-aminooctane (rendement 60 pour 100) qui bout à 64°-65° sous 18mm et qui se carbonate facilement. Son chlorhydrate se dépose de l'éther de pétrole (60°-80°) en aiguilles fondant à 194°-195°.

Analyse. — Trouvé : Cl = 21,40.

Calculé pour $C^8H^{20}AzCl$: Cl = 21,45.

L'*urée*

$$CO\begin{cases} AzH^2 \\ AzH - CH - (C^3H^7)C^4H^9, \end{cases}$$

qu'on obtient aisément en traitant le chlorhydrate précédent par le cyanate de potassium, fond à 166°-168° après cristallisation dans l'éther de pétrole et l'alcool.

Analyse. — Trouvé : C = 63,10 ; H = 11,87 ; Az = 16,45.

Calculé pour $C^9H^{20}Az^2O$: C = 62,8 ; H = 11,63 ; Az = 16,28.

Chauffé pendant 6 heures à 120° avec de l'anhydride camphorique, le 4-aminooctane ne fournit, comme la base précédente, qu'un seul acide α-camphoramique

$$C^8H^{14}\begin{cases} CO - AzH - CH\begin{cases} C^3H^7 \\ C^4H^9 \end{cases} \alpha \\ COOH\,\beta \end{cases}$$

dextrogyre fondant à 177°-178° après plusieurs cristallisations dans la benzine.

Analyse. — Trouvé : C = 69,57 ; H = 11 ; Az = 4,65.

Calculé pour $C^{18}H^{33}O^3Az$: C = 69,45 ; H = 10,61 ; Az = 4,50.

Pouvoir rotatoire spécifique. — En dissolution dans l'alcool absolu :

$P = 0{,}4927$; $\pi = 7{,}6032$; $d = 0{,}820$; $\alpha_1 = 1^\circ 18'$ ou $1^\circ{,}30$ pour $l = +1$.

Donc $(\alpha)_D^{20} = +24^\circ{,}45$.

IV. — Dérivé de la cyclodihexylamine.

Cette base secondaire a été obtenue en chauffant la cyclohexanone avec le formiate d'AzH^3 suivant le procédé indiqué par Wallach (*Annales de Liebig*, t. CCCXLIII, p. 61).

Cette amine est très difficile à obtenir pure, car elle se carbonate facilement. Distillée plusieurs fois sur le sodium, elle ne passe pas à point fixe.

Condensée avec l'anhydride camphorique dans les mêmes conditions que les précédentes, la cyclodihexylamine n'a pas fourni l'acide camphoramique correspondant, et nous avons retrouvé intégralement et l'amine et l'anhydride camphorique.

Parmi toutes les condensations que nous avons effectuées, seule celle de la cyclodihexylamine avec l'anhydride n'a pas fourni l'acide camphoramique cherché.

Toutes les autres bases, au contraire, s'y combinent sans difficulté, et, le résultat de cette condensation étant un produit bien cristallisé, ce procédé rendra peut-être service pour la caractérisation de certaines amines.

Le Gérant : Gauthier-Villars.

ÉTUDES RÉFRACTOMÉTRIQUES DE QUELQUES DÉRIVÉS DU MÉTHANE DANS LESQUELS DEUX OU TROIS ATOMES D'HYDROGÈNE SONT REMPLACÉS PAR DES RADICAUX NÉGATIFS. II : SELS DE SODIUM;

PAR MM. A. HALLER ET P.-TH. MULLER (1).

Depuis longtemps les chimistes se demandent si, dans le sel sodique de certains éthers, le métal alcalin est uni au carbone (forme normale) ou à l'oxygène (forme énolique). Il en est ainsi des éthers cyanacétiques et maloniques que MM. Michaël, Nef, J.-F. Thorpe sont tentés de considérer comme renfermant les groupements

$$-\underset{|}{C}=C\begin{matrix}\diagup ONa\\ \diagdown OR\end{matrix}.$$

Il nous a semblé que la question pouvait être résolue, au moins en partie, à l'aide de la *méthode optique différentielle* proposée par l'un de nous pour la diagnose des pseudo-acides (2). On sait que dans cette méthode on compare la réfraction moléculaire du sel sodique et celle de l'acide générateur, autant que possible dans le même dissolvant et à des concentrations à peu près égales; les acides normaux [acides carboxylés, acide cacodylique (3)] donnent pour la raie D une différence Δ comprise entre 1,4 et 1,9, et toujours inférieure à 2. Avec les pseudo-acides Δ dépasse notablement 2, indiquant ainsi que le sel a une autre constitution que l'acide correspondant.

(1) *Voir* notre premier Mémoire sur les mêmes dérivés, *Ann. de Phys. et de Chim.*, 8e série, t. XIV, p. 125.

(2) P.-Th. MULLER, *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, 1902, p. 1019. — MULLER et BAUER, *J. de Ch. phys.*, t. I, 1903, p. 203-211.

(3) *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1099.

Tableau I (*Solutions aqueuses*).

	t.	p.	d_4^t.	N_t.	α.	D.	β.	γ.
$CH^3-CO-C(CN)Na-COOC^2H^5$	20°	4,2109	1,0117	0,2407	1,3387	1,3407	1,3451	1,3487
					0,2396	0,2415	0,2479	0,2541
$C^2H^5-CO-C(CN)Na-COOC^2H^5$	25	4,5333	1,0098	0,2397	1,3381	1,3400	1,3444	1,3478
					0,2391	0,2411	0,2462	0,2510
$C(CN)Na=(COOC^2H^5)^2$	20	4,8913	1,0122	0,2392	1,3382	1,3401	1,3444	1,3479
					0,2269	0,2282	0,2325	0,2367

Tableau I *bis*.

	M_α.	Acide.	Δ.	M_D.	Acide.	Δ.	M_β.	M_γ.	$M_\gamma-M_\alpha$.
$CH^3-CO-C(CN)Na-COOC^2H^5$	42,41	(38,72)	3,69	42,75	(39,01)	3,74	43,88	44,98	2,57
$C^2H^5-CO-C(CN)Na-COOC^2H^5$	45,67	(42,74)	2,93	46,05	(43,03)	3,02	47,02	47,95	2,28
$C(CN)Na=(COOC^2H^5)^2$	46,97	(43,19)	3,78	47,23	(43,38)	3,85	48,12	49,01	2,04

Nous avons reproduit entre parenthèses la réfraction moléculaire de l'éther correspondant, empruntée aux Tableaux I *bis* et III *bis* du premier Mémoire (*Ann. de Phys. et de Chim.*, 8e série, t. XIV, 1908, p. 133 et 138).

Tableau II (*Solutions dans l'alcool absolu*).

	$t.$	$p.$	$d_4^t.$	$N_t.$	$\alpha.$	D.	$\gamma.$
1. CN — CHNa — $COOC^2H^5$	25°	5,1744	0,8061	0,3090	1,3649 0,2422	1,3668 0,2447	1,3751 0,2551
2. CN — CNa<$COOC^2H^5$, $COOC^2H^5$	20	5,7026	0,8093	0,2230	1,3657 0,2369	1,3676 0,2390	1,3759 0,2487
3. C^2H^5 — CO — C(CN)Na — $COOC^2H^5$.	20	5,3539	0,8078	0,2264	1,3659 0,2423	1,3678 0,2447	1,3761 0,2550
4. CHNa<$COOC^2H^5$, $COOC^2H^5$	25	6,6477	0,8086	0,2953	1,3641 0,2290	1,3660 0,2308	1,3744 0,2411
5. CN — CHNa — CN	20	4,4862	0,8142	0,4151	1,3685 0,2378	1,3705 0,2410	1,3790 0,2552
6. C^8H^{14}<CNa — CN, CO	25	5,0430	0,8032	0,2035	1,3660 0,2737	1,3678 0,2760	1,3761 0,2856

Tableau II *bis* (*Solutions dans l'alcool absolu*).

	M_α.			M_D.				
	Sel.	Acide.	Δ.	Sel.	Acide.	Δ.	M_γ.	$M_\gamma - M_\alpha$.
1. $CN - CHNa - COOC^2H^5$......	32,69	(26,76)	5,93	33,03	(26,84)	6,19	34,44	1,75
2. $CN - CNa \langle {COOC^2H^5 \atop COOC^2H^5}$........	49,04	(44,08)	4,96	49,48	(44,23)	5,25	51,47	2,43
3. $C^2H^5 - CO - C(CN)Na - COOC^2H^5$.	46,27	(43,77)	2,50	46,73	(44,00)	2,73	48,70	2,43
4. $CHNa \langle {COOC^2H^5 \atop COOC^2H^5}$............	41,67	(37,82)	3,85	42,00	(38,10)	3,90	43,89	2,22
5. $CN - CHNa - CN$............	20,93	(15,58)	5,35	21,21	(15,67)	5,54	22,46	1,53
6. $C^8H^{14} \langle {CNa - CN \atop CO}$ (CNa et CO liés)............	54,46	(48,90)	5,56	54,93	(49,18)	5,75	56,98	2,52

Nous avons mis entre parenthèses la réfraction moléculaire de l'éther correspondant, empruntée au Tableau IV *bis* du premier Mémoire.

Les Tableaux I et I *bis* se rapportent aux solutions aqueuses des sels de sodium des acétylcyanacétate, propionylcyanacétate et cyanomalonate d'éthyle. Dans les colonnes Δ on indique la différence observée entre la réfraction de ces sels et celle des acides purs homogènes (placés entre parenthèses).

On voit que cette différence dépasse notablement le nombre 1,7 qui caractérise les acides normaux.

On pourrait, à la rigueur, attribuer le résultat à la différence des milieux, l'acide étant étudié à l'état liquide, sans dissolvant, et le sel sodique au sein de l'eau.

Aussi, avant de tirer nos conclusions, nous avons répété une partie de ces mesures, au sein du même dissolvant, l'alcool absolu, et nous y avons ajouté quelques autres substances.

Les Tableaux II et II *bis* renferment, outre les sels sodiques des éthers propionylcyanacétique et cyanomalonique, ceux des éthers cyanacétique et malonique, du malonitrile et du camphre cyané.

La colonne Δ du Tableau II *bis* nous indique partout des différences beaucoup plus grandes que 2; tous ces sels de sodium ont *une constitution chimique autre que celle des acides générateurs* qui doivent être rangés, en conséquence, dans la catégorie des *pseudo-acides*.

Ce résultat pouvait être prévu pour les éthers propionylcyanacétique et cyanomalonique; dans notre précédent Mémoire nous avons montré, en effet, que ces corps sont fortement énolisés à l'état liquide pur aussi bien qu'en solution alcoolique ou toluénique; l'introduction d'un radical aussi énergiquement positif que le sodium ne peut que favoriser et parachever l'énolisation.

Mais on voit que la puissance de tautomérisation du sodium ne s'arrête pas à ces substances (auxquelles nous pouvons joindre le camphre cyané). L'éther malonique, l'éther cyanacétique, le malonitrile, qui sont parfaitement

normaux en solution dans l'alcool absolu, subissent une transposition moléculaire sous l'action de l'alcoolate de sodium. Les valeurs considérables de Δ prouvent d'une façon péremptoire que dans ces corps le sodium n'est pas lié au carbone.

Quelle est la constitution de ces sels de sodium? Les procédés optiques qui indiquent si nettement les différences sont impuissants à résoudre la question à eux tout seuls, car on ne pourrait s'appuyer que sur les propriétés additives, et nous savons que ces propriétés sont fortement influencées par la présence des doubles liaisons et des radicaux négatifs ([1]).

Le Tableau II *bis* range nos sels en deux groupes : 1° les éthers malonique et propionylcyanacétique avec $\Delta = 3,90$ et $2,73$; 2° les quatre autres corps tous cyanés, qui ont un Δ beaucoup plus grand, compris entre 5,25 et 6,19.

Pour l'éther malonique la valeur de Δ conduit à admettre que son sel de sodium, dissous dans l'alcool absolu, a la structure

$$CH\begin{cases}\diagup\!\!\diagup C\begin{cases}\diagup O\,Na\\ \diagdown OC^2H^5\end{cases}\\ \diagdown CO^2C^2H^5\end{cases}.$$

Il est également certain que le sel de sodium de l'éther propionylcyanacétique doit se formuler

$$C^2H^5-C(ONa)=C\begin{cases}\diagup CN\\ \diagdown CO^2C^2H^5\end{cases}.$$

La faiblesse du nombre $\Delta = 2,73$ s'explique bien, si l'on considère qu'à l'état pur et, *a fortiori*, dans l'alcool absolu les éthers acylcyanacétiques sont des mélanges de composés cétoniques et énoliques (ainsi que nous le montrions dans le Mémoire précédent); la réfraction

---

([1]) *Voir* le Mémoire précédent.

étant déjà exagérée dans l'acide, la différence Δ doit être nécessairement plus petite.

Quant à la constitution des sels sodiques des autres corps étudiés il est, en général, moins facile de se prononcer.

Pour le malonitrile ($\Delta = 5,54$) nous devons admettre que le métal est uni à l'azote

$$CN - CH = C = NNa.$$

Si nous n'avions que cet exemple, il faudrait adopter la même conclusion pour les sels de soude de l'éther cyanacétique ($\Delta = 6,19$) et du camphre cyané ($\Delta = 5,75$), et les formuler

$$Na - N = C = CH - CO^2C^2H^5 \quad \text{et} \quad C^8H^{14}\begin{cases} C = C = NNa \\ CO \end{cases}.$$

Nous disions dans une publication antérieure[1] : « Mais il n'est pas impossible qu'une simple transformation énolique puisse fournir un Δ égal ou même supérieur à celui du malonitrile. » Cette idée se trouve confirmée par un travail de Brühl et Schröder sur l'éther acétylacétique et le camphocarbonate de méthyle [2]. Ayant employé notre méthode optique différentielle [3] pour l'étude de ces corps, ces auteurs trouvent, au sein des alcools correspondants, une différence $\Delta = 5,8$ et $5,4$ entre la réfraction du sel et de l'éther. Ils en concluent naturellement que le sel possède la structure énolique. On voit que ces Δ se confondent avec celui du malonitrile (5,54) et du camphre cyané (5,7), et sont voisins de celui de l'éther cyanacétique (6,2).

Que le sodium se fixe sur l'azote, comme dans le malonitrile, ou sur l'oxygène comme pour les éthers acétyl-

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXIX, 1904, p. 1185.
(2) *Z. physik. Ch.*, t. L, 1905, p. 1; t. LI, 1905, p. 1 et 513.
(3) Sous le nom de *méthode spectrochimique différentielle*.

acétique et camphocarbonique, la différence Δ qui en résulte prend à peu près la même valeur. Cette constatation a d'autant plus de poids qu'il s'agit ici de corps qui possèdent à l'état pur une réfraction normale et sensiblement indépendante du dissolvant.

Les données optiques ne nous permettent donc pas de choisir définitivement entre les formules en ONa ou en NNa pour les éthers qui présentent une grande valeur de Δ.

Il ne serait pas impossible que, suivant l'hypothèse d'Acree ([1]), nous eussions affaire à un mélange en équilibre des deux formes de sels sodiques, par exemple

$$Na - N = C = CHCO^2C^2H^5 \quad \text{et} \quad CN - CH = C\begin{cases}ONa \\ OC^2H^5\end{cases}.$$

Cet équilibre dépendrait évidemment de la nature du dissolvant; ses variations nous expliqueraient peut-être la divergence observée au sein de l'eau et au sein de l'alcool pour le sel de sodium de l'éther cyanomalonique ($\Delta = 3{,}85$ et $5{,}25$).

ACTION DE L'ACIDE HYPOIODEUX NAISSANT SUR LES ACIDES NON SATURÉS;

PAR M. J. BOUGAULT.

Dans un Mémoire récent ([2]) j'ai exposé les résultats de mes premières recherches concernant l'action de l'iode sur les acides éthyléniques; j'ai montré en particulier que la plupart des acides éthyléniques βγ donnent, par fixa-

([1]) *Chem. C.*, t. I, 1907, p. 1262.

([2]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. XIV, 1908, p. 145 à 184.

tion d'acide hypoiodeux, des lactones iodées dont j'ai décrit un certain nombre.

J'ai indiqué en outre que la préparation de ces lactones devait se faire de préférence en présence d'un bicarbonate alcalin plutôt qu'en présence d'un carbonate, attendu qu'avec ce dernier sel la quantité de lactone précipitée était moindre et pouvait même être nulle en présence de grandes quantités de carbonate.

Dans le présent Mémoire, j'étudierai cette action d'une façon plus complète, notamment avec l'acide phénylisocrotonique et analogues, qui m'ont donné jusqu'ici les résultats les plus nets et les plus intéressants.

En second lieu, je ferai connaître les résultats curieux obtenus dans un cas particulier de l'action de l'iode et du carbonate de sodium sur l'acide phénylisocrotonique, lorsque cette action s'effectue en présence de sels de sodium de divers acides organiques. Comme nous le verrons, on est conduit par là à une méthode inattendue d'obtention d'anhydrides mixtes, formés par l'acide benzoylacrylique avec les acides organiques mis en jeu.

En terminant, j'indiquerai comment on peut appliquer la réaction à l'iode au dosage volumétrique de divers acides éthyléniques.

CHAPITRE I.

Action de l'acide hypoiodeux naissant (iode et carbonate de sodium) sur quelques acides éthyléniques de formule générale $R-CH=CH-CH^2-CO^2H$ (R étant C^6H^5 plus ou moins substitué).

Lorsque, dans la réaction qui donne naissance aux lactones iodées et que j'ai décrite dans un Mémoire précédent (1), on emploie, au lieu du bicarbonate de sodium,

(1) J. Bougault, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. XIV, 1908, p. 153.

un excès de carbonate de sodium, le rendement en lactone iodée est toujours diminué, d'autant plus que la quantité de carbonate de sodium est plus grande, et il peut devenir nul pour un très grand excès de ce sel.

Ayant constaté ce fait, je me suis proposé de rechercher ce que devenait, dans ces nouvelles conditions, l'acide mis en réaction.

L'acide phénylisocrotonique et ses analogues ont tout d'abord été étudiés à ce point de vue, parce que c'est surtout avec ces acides que l'emploi d'un excès de carbonate de sodium m'a paru influencer défavorablement la précipitation de la lactone iodée.

L'acide phénylisocrotonique

$$C^6H^5 - CH = CH - CH^2 - CO^2H$$

soumis à l'action de l'iode, en solution aqueuse diluée, et en présence d'un très grand excès de carbonate de sodium, se transforme intégralement en acide benzoylacrylique

$$C^6H^5 - CO - CH = CH - CO^2H.$$

I. L'étude des conditions les plus favorables à cette transformation m'a conduit au mode opératoire suivant :

$3^g,50$ d'acide phénylisocrotonique sont dissous dans 1500^{cm^3} d'eau additionnée de 25^g de carbonate de sodium sec. On ajoute alors, peu à peu, une solution d'iode dans l'iodure de potassium, par très petites quantités à la fois (1^{cm^3} à 2^{cm^3} de solution au cinquième), de manière cependant qu'il y en ait toujours en excès. Il ne se fait aucune précipitation. Mais si l'addition d'iode était trop rapide il pourrait se déposer un peu de lactone iodée.

Au bout de 24 heures, l'opération est terminée. Pour s'assurer qu'il ne reste plus dans la liqueur d'acide phénylisocrotonique non transformé, on procède comme suit : une prise d'essai de quelques centimètres cubes est neu-

tralisée par l'acide acétique (on ajoute au besoin un peu de bicarbonate de potassium si la neutralité a été dépassée) en présence de l'excès d'iode qui doit subsister; on n'observe ni louche, ni précipitation de lactone iodée. On peut, par des essais identiques, faits au cours de l'opération, suivre la transformation progressive de l'acide phénylisocrotonique.

On acidule alors nettement par l'acide chlorhydrique et, pour se débarrasser de la plus grande partie de l'iode libre, on ajoute un peu de bisulfite de sodium.

Remarque très importante : il ne faut pas ajouter le bisulfite de sodium avant l'acide chlorhydrique, car l'acide benzoylacrylique se combine instantanément au bisulfite de sodium en donnant un composé sulfoné d'où l'acide chlorhydrique ne le régénère pas. Il suit de là que, suivant qu'on ajoute le bisulfite avant l'acide chlorhydrique ou après, on a des rendements nuls ou, au contraire, presque quantitatifs. Avant de connaître la nature de l'acide auquel j'avais affaire, j'ai été longtemps tenu en échec par cette difficulté que je ne pouvais soupçonner.

L'acide benzoylacrylique est peu soluble dans l'eau; mais, à cause de la grande dilution des liqueurs, on est obligé d'agiter avec de l'éther pour l'extraire complètement.

On achève la purification au moyen de l'artifice suivant :

On dissout l'acide sec dans la benzine bouillante (10 parties de benzine pour 1 partie d'acide), puis on laisse refroidir et l'on agite avec quelques gouttes d'eau. L'acide hydraté est peu soluble dans la benzine; il cristallise, tandis que les impuretés restent dissoutes.

L'acide ainsi obtenu a été identifié avec l'acide benzoylacrylique découvert par von Pechmann (1). Cristallisé

(1) *Berichte d. d. chem. Gesell.*, t. XV, 1882, p. 885.

dans l'eau, il est en paillettes blanches contenant 1^mol d'eau de cristallisation ; il fond alors à 65°. Desséché, il devient jaune et fond à 95° (von Pechmann indique 64° pour l'acide hydraté, et 96° pour l'acide anhydre). Il se décompose par ébullition avec une solution de soude en acétophénone et acide glyoxylique.

Le dosage de C et H a donné les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^8O^3 + H^2O$.
C..................	61,32	61,85
H..................	5,16	5,15

D'autres propriétés, non signalées jusqu'ici, viennent encore à l'appui de la formule proposée.

L'oxydation par le permanganate de potassium alcalin donne de l'acide benzoïque et de l'acide oxalique. La réduction par l'amalgame de sodium fournit l'acide phényl-γ-oxybutyrique (P. f. 75°)

$$C^6H^5 - CHOH - CH^2 - CH^2 - CO^2H.$$

Enfin l'acide benzoylacrylique donne, grâce à sa liaison éthylénique, de nombreuses réactions d'addition avec les acides halogénés, avec le brome, avec l'acide cyanhydrique, etc. De même, il fixe l'ammoniaque, l'aniline, la toluidine, la pipéridine, etc., pour donner toute une série de composés, dont une partie sera étudiée dans une prochaine Note réservée à l'étude particulière de cet intéressant acide dont je poursuis l'étude.

II. La réaction qui donne ainsi l'acide benzoylacrylique, en partant de l'acide phénylisocrotonique, peut s'écrire en ne considérant que le produit final

$$C^{10}H^{10}O^2 + 2O = H^2O + C^{10}H^8O^3.$$

Tout se réduit en somme à une oxydation : addition de 1^at d'oxygène et enlèvement de 1^mol d'hydrogène.

La réaction est donc ici différente de celle que j'ai observée avec l'anéthol, où l'action de l'acide hypoiodeux avait pour résultat final uniquement l'addition de 1^{at} d'oxygène à l'anéthol (¹). Il est naturel de penser, et les dosages volumétriques décrits plus loin nous le prouveront, que 2^{mol} d'acide hypoiodeux entrent en jeu successivement, tout au moins que 4^{at} d'iode sont indispensables à l'accomplissement de la réaction.

Quant au mécanisme de transformation, il est pour le moment assez obscur, attendu qu'aucun produit intermédiaire n'a pu être obtenu. L'hypothèse qui me paraît la plus plausible serait d'admettre la suite des transformations suivantes :

$$
\begin{aligned}
& C^6H^5-CH=CH-CH^2-CO^2H \\
\rightarrow\ & C^6H^5-CHOH-CHI-CH^2-CO^2H \\
\rightarrow\ & C^6H^5-COH=CH-CH^2-CO^2H \\
\rightarrow\ & C^6H^5-C(OH)^2-CHI-CH^2-CO^2H \\
\rightarrow\ & C^6H^5-CO-CHI-CH^2-CO^2H \\
\rightarrow\ & C^6H^5-CO-CH=CH-CO^2H.
\end{aligned}
$$

III. Pour généraliser cette réaction, je l'ai étendue à deux acides, différents de l'acide phénylisocrotonique par substitution dans le noyau benzénique : les acides *p*-méthoxy- et méthylènedioxyphénylisocrotonique, et j'ai obtenu des résultats analogues à ceux fournis par l'acide phénylisocrotonique.

Pour préparer ces acides, dont le dernier n'avait pas été signalé jusqu'ici, j'ai suivi la marche ci-après :

L'acide *p*-méthoxyphénylisocrotonique a été préparé en partant de l'acide hydroanisalpyruvique (²); cet acide, hydrogéné par l'amalgame de sodium en excès, fournit,

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7ᵉ série, t. XXV, 1902, p. 483.

(²) J. Bougault, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8ᵉ série, t. XIV, 1908, p. 181.

entre autres acides, l'acide cherché. J'en ai préparé également une très petite quantité par la condensation de l'aldéhyde anisique avec le succinate de sodium, en présence d'anhydride acétique, suivant la méthode de Fittig et Politis (1); mais les rendements sont très faibles.

J'ai d'abord vérifié que l'acide *p*-méthoxyphénylisocrotonique donnait une lactone iodée sous l'influence de l'iode et du bicarbonate de sodium. Cette lactone iodée

$$CH^3O - C^6H^4 - \underbrace{CH - CHI - CH^2 - CO}_{O}.$$

fond à 125°.

En effectuant ensuite l'action de l'iode en présence d'un très grand excès de carbonate de sodium, et suivant d'ailleurs les indications données plus haut pour la préparation de l'acide benzoylacrylique, j'ai obtenu un acide jaune fondant à 134° et qui n'est autre que l'acide *p*-méthoxybenzoylacrylique (ou anisoylacrylique)

$$CH^3O - C^6H^4 - CO - CH = CH - CO^2H.$$

L'acide méthylènedioxyphénylisocrotonique a été obtenu en suivant une marche identique à partir de l'acide hydropipéronalpyruvique (P. f. 143°) que j'ai fait connaître antérieurement (2). L'hydrogénation par l'amalgame de sodium conduit en effet à l'acide

$$CH^2O^2 = C^6H^3 - CH = CH - CH^2 - CO^2H.$$

Cet acide, sous l'action de l'iode et du bicarbonate de sodium, donne une lactone iodée fondant à 103°. Traité par l'iode en présence d'un excès de carbonate de sodium, il se comporte comme l'acide phénylisocrotonique et

(1) *Liebig's Annalen*, t. CCLV, 1889, p. 293.

(2) J. Bougault, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. XIV, 1908, p. 180.

donne l'acide méthylènedioxybenzoylacrylique (ou pipéronoylacrylique) cristallisé en aiguilles jaune soufre, fondant mal vers 200° et commençant déjà à noircir et à se décomposer à partir de 180°.

Les deux acides *p*-méthoxybenzoylacrylique et méthylènedioxybenzoylacrylique ont leurs réactions générales analogues à celles de l'acide benzoylacrylique.

En résumé, l'acide phénylisocrotonique et ses dérivés substitués dans le noyau, traités par l'iode en présence d'un très grand excès de carbonate de sodium, ont leur chaîne latérale $R - CH = CH - CH^2 - CO^2H$ transformée en $R - CO - CH = CH - CO^2H$.

CHAPITRE II.

Action de l'acide hypoiodeux naissant (iode et carbonate de sodium) sur quelques acides de formule générale $R - CH = CH - CH^2 - CO^2H$ en présence de divers acides organiques. — Nouveau mode de préparation d'anhydrides mixtes d'acides organiques.

Au cours des nombreuses recherches faites pour étudier l'action de l'iode sur les acides éthyléniques $\beta\gamma$, et en particulier sur les acides de formule générale $R - CH = CH - CH^2 - CO^2H$, j'ai eu l'occasion de constater une réaction fort curieuse qui constitue un mode nouveau de préparation d'anhydrides mixtes, formés par l'union de l'acide benzoylacrylique avec un autre acide organique.

Le nouveau mode de préparation des anhydrides mixtes, dont il va être question, présente cette particularité remarquable que les conditions dans lesquelles il s'effectue paraissent *a priori*, en s'en tenant aux procédés classiques, les plus contre-indiquées.

On sait en effet que, lorsqu'on se propose de préparer des anhydrides d'acides, la première condition qu'on

recherche et qui semble indispensable, c'est d'opérer en l'absence de toute trace d'eau; en outre, les réactifs qu'on emploie sont toujours des déshydratants assez énergiques: perchlorure ou oxychlorure de phosphore, oxychlorure de carbone, chlorures d'acides, etc. *A fortiori,* s'applique-t-on à éviter la présence d'alcalis, libres ou carbonates, encore plus hydratants, vis-à-vis des anhydrides d'acides, que l'eau seule.

Or, pour préparer les nouveaux anhydrides mixtes que je vais faire connaître, j'opère en milieu aqueux et en présence d'un excès constant de carbonate de sodium.

Cette réaction, du reste, comme on va le voir, se rattache étroitement à celle qui fait l'objet du Chapitre précédent, dont elle n'est qu'un cas spécial; elle se résume dans la formation de l'acide benzoylacrylique à l'état naissant, en présence de l'acide organique qu'on veut faire entrer, avec l'acide benzyolacrylique, dans la composition de l'anhydride mixte.

I. Soit à préparer l'anhydride mixte de l'acide benzoïque et de l'acide benzoylacrylique; voici comment on opère :

On fait dissoudre, dans 400^{cm^3} d'eau, environ $1^g,50$ de phénylisocrotonate de sodium, 5^g de carbonate de sodium sec et 20^g à 30^g de benzoate de sodium. On ajoute alors de l'iode (dissous dans KI) par très petites quantités à la fois (1^{cm^3} à 2^{cm^3} de solution au cinquième) et l'on attend, avant de faire une nouvelle addition, que la coloration due à la précédente ait à peu près disparu.

Au bout de peu de temps, il se forme un trouble suivi d'un précipité qu'au premier abord on pourrait prendre pour la lactone iodée de l'acide phénylisocrotonique, mais qui s'en différencie nettement au microscope; les cristaux sont formés d'aiguilles longues et fines, tandis que ceux de la lactone iodée sont plus courts et plus épais.

Le précipité va en augmentant au fur et à mesure des additions d'iode. Au bout de 24 heures, il n'augmente plus guère et l'iode cesse presque d'être absorbé; cependant on peut attendre 48 heures pour avoir un rendement un peu plus élevé.

Le précipité obtenu, qui ne pèse guère que 1g à 1g,20, est purifié par dissolution dans le chloroforme et précipitation par l'éther.

Le produit pur fond à 158°. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, plus soluble dans le chloroforme.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{17}H^{12}O^{4}$.
C pour 100..........	72,70	72,85
H pour 100..........	4,61	4,29

Je lui attribue la formule

$$\begin{matrix} C^6H^5 - CO - CH = CH - CO \\ C^6H^5 - CO \end{matrix} \Big\rangle O,$$

qui répond à la composition centésimale $C^{17}H^{12}O^{4}$ et que justifient les propriétés suivantes :

La solution aqueuse de carbonate de sodium ne l'attaque pas à froid, et seulement très lentement à la température du bain-marie bouillant. On perçoit en même temps l'odeur d'acétophénone, et le liquide filtré, acidulé par l'acide chlorhydrique, donne un précipité d'acide benzoïque. La décomposition est beaucoup plus rapide par ébullition avec la lessive de soude étendue et il distille de l'acétophénone entraînée par la vapeur d'eau (cette acétophénone provient de la décomposition connue de l'acide benzoylacrylique sous l'action des alcalis).

L'alcool bouillant ne paraît pas altérer l'anhydride mixte en question lorsque l'ébullition n'est pas prolongée; ce dissolvant peut donc être employé sans inconvé-

nient pour la purification, car il dissout bien l'anhydride à chaud et fort peu à froid.

Mais, si l'on additionne d'un alcali la liqueur alcoolique bouillante, on perçoit aussitôt l'odeur de benzoate d'éthyle. L'expérience a été faite en ajoutant 1^{cm^3} de solution normale de carbonate de sodium à la dissolution bouillante de $0^g,10$ d'anhydride mixte benzoïque-benzoylacrylique dans 4^{cm^3} d'alcool à 90°. L'odeur très forte de benzoate d'éthyle apparaît à la première ébullition.

Le même anhydride, bouilli un quart d'heure avec de l'acide acétique dilué de son volume d'eau, est transformé en ses deux acides composants : l'acide benzoïque et l'acide benzoylacrylique qu'il est facile de séparer et de caractériser. Pour cela, on met à profit les propriétés suivantes : 1° l'acide benzoïque est précipité avant l'acide benzoylacrylique quand on acidule peu à peu par un acide minéral la solution de leurs sels; 2° la benzine dissout bien l'acide benzoylacrylique anhydre et l'abandonne facilement à l'état hydraté par agitation avec une petite quantité d'eau.

Lorsqu'on fait bouillir l'anhydride benzoïque-benzoylacrylique avec du zinc et de l'acide acétique, le mélange des acides obtenus est constitué par les acides benzoïque et benzoylpropionique (ce dernier provenant de la réduction de l'acide benzoylacrylique).

L'ensemble de ces réactions ne permet guère d'attribuer au composé en question d'autre constitution que celle d'un anhydride mixte des acides benzoïque et benzoylacrylique.

II. Les autres anhydrides mixtes que j'ai préparés ont des propriétés tout à fait analogues à celles du précédent et les mêmes réactions générales; ce sont :

L'anhydride cinnamique-benzoylacrylique

$$\left.\begin{array}{r} C^6H^5-CO-CH=CH-CO \\ C^6H^5-CH=CH-CO \end{array}\right> O;$$

L'anhydride phénylacétique-benzoylacrylique

$$\begin{matrix} C^6H^5-CO-CH=CH-CO \\ C^6H^5-CH^2-CO \end{matrix}\Big> O;$$

L'anhydride benzoylpropionique-benzoylacrylique

$$\begin{matrix} C^6H^5-CO-CH=CH-CO \\ C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-CO \end{matrix}\Big> O.$$

Ils ont respectivement les points de fusion 154°, 118° et 156°. Ce sont tous des composés incolores, cristallisés en fines aiguilles, dont les solubilités sont assez voisines de celles de l'anhydride benzoïque-benzoylacrylique.

III. La formation de ces anhydrides mixtes, dans des conditions si inattendues, doit être rapportée aux deux causes suivantes qui ont ici une influence prépondérante : 1° l'insolubilité de l'anhydride dans le milieu où il prend naissance, qui le soustrait ainsi à l'action décomposante de l'eau et détermine la réaction en sa faveur; 2° l'état naissant de l'acide benzoylacrylique qui se forme, comme je l'ai indiqué au Chapitre précédent, à partir de l'acide phénylisocrotonique. Pour que cet état naissant puisse être logiquement invoqué, il faut que, dans la transformation de l'acide phénylisocrotonique en acide benzoylacrylique, la fonction carboxyle entre en jeu, ce qu'on peut admettre en supposant que, dans les transformations successives que j'ai indiquées (*voir* Chap. I) pour expliquer cette transformation, les acides-alcools iodés hypothétiques soient, au moins transitoirement, transformés en lactones. On s'expliquerait ainsi la mise en jeu possible du radical $C^6H^5-CO-CH=CH-CO-$ au moment de l'ouverture de la chaîne lactonique. Malgré cela, l'action de ce radical sur les acides benzoïque, cinnamique, etc., n'en est pas moins curieuse, car ces acides sont constamment saturés par la soude, la liqueur restant jusqu'à la fin de la réaction nettement alcaline au tournesol par l'excès de carbonate de sodium.

CHAPITRE III.

Dosage volumétrique, par iodométrie, de quelques acides éthyléniques βγ.

A la suite des recherches qui ont fait l'objet d'un précédent Mémoire et des deux premiers Chapitres de celui-ci, je me suis proposé de voir si les quantités d'iode qui entrent en jeu dans les diverses réactions étudiées sont toujours rigoureusement proportionnelles aux quantités des acides éthyléniques employées et s'il est possible d'en tirer parti pour un procédé de dosage volumétrique facile à mettre en œuvre.

La chose est en effet possible dans certains cas, et ce procédé de dosage pourra rendre de grands services dans l'étude des acides auxquels il est applicable.

I. J'ai reconnu que la plupart des acides éthyléniques βγ de formule $R - CH = CH - CH^2 - CO^2H$ peuvent se titrer à l'iode en observant les indications suivantes données en prenant comme exemple l'acide hydropipérique βγ (α-hydropipérique de Fittig).

On dissout l'acide dans un petit excès de bicarbonate de potassium et l'on ajoute un excès de solution d'iode dans l'iodure de potassium. Au bout de 24 heures, la réaction est complète.

On acidule par l'acide chlorhydrique, on ajoute quelques centimètres cubes de chloroforme pour dissoudre la lactone iodée précipitée et dissocier la combinaison moléculaire [1] qu'elle forme avec l'iode (laquelle ne serait attaquée que trop lentement par l'hyposulfite de sodium), puis on titre l'excès d'iode à l'hyposulfite de sodium.

---

[1] J. BOUGAULT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. XIV, 1908, p. 157.

Chaque molécule d'acide éthylénique a consommé 2^{at} d'iode. Quelques-uns des résultats numériques obtenus sont indiqués ci-dessous.

J'ai d'abord préparé la solution suivante :

Solution A.

Acide hydropipérique..........	$1^g,492$
Bicarbonate de potassium.......	$2^g,50$
Eau q. s. pour.................	250^{cm^3}

A 10^{cm^3} de cette solution, on ajoute 10^{cm^3} de solution d'iode décinormale.

		Iode absorbé.	Théorie pour 2I.
		g	g
Titrage après	8 heures..................	0,0623	0,0683
»	24 heures..................	0,0675	0,0683
»	24 heures (autre expérience).	0,0681	0,0683
»	48 heures..................	0,0685	0,0683
»	72 heures..................	0,0690	0,0683

On voit qu'en effectuant le titrage entre 24 et 48 heures, on obtient des résultats suffisamment précis.

En répétant les mêmes expériences, non plus en présence d'un excès de bicarbonate de potassium (ou de sodium), mais en présence d'un excès de carbonate de sodium, les résultats sont très différents et inutilisables.

J'ai employé les mêmes proportions d'acide que précédemment en ajoutant à chaque prise d'essai $0^g,50$ de carbonate de sodium sec et 25^{cm^3} de solution décinormale d'iode (car l'absorption est nécessairement plus considérable); j'ai trouvé :

		Iode absorbé.	Calculé pour 2I.
Titrage après	3 heures......	0,0567	0,0683
»	24 heures......	0,1600	0,0683

On observe en même temps la formation d'iodoforme, ce qui indique que la réaction ne s'arrête point au terme lactone iodée comme avec le bicarbonate.

II. Cependant l'acide phénylisocrotonique et les analogues substitués dans le noyau se comportent différemment et ne donnent une absorption d'iode fixe qu'en présence de carbonate de sodium, c'est-à-dire lorsque la réaction est arrêtée au terme acide benzoylacrylique.

La solution suivante a été préparée :

Solution B.

Acide phénylisocrotonique......	$0^g,279$
Bicarbonate de potassium.......	1^g
Eau q. s. pour.................	100^{cm^3}

A 20^{cm^3} de cette solution, on ajoute 10^{cm^3} de solution décinormale d'iode. Au bout du temps convenable, on acidule et l'on titre l'iode libre.

	Iode trouvé.	Calculé pour 2I.
Titrage après 7 heures......	0,0864	0,0874
» 40 heures......	0,0998	0,0874

Comme on le voit, l'absorption d'iode ne s'arrête pas nettement à la proportion de 2^{at} d'iode pour 1^{mol} d'acide.

J'ai pensé que la réaction devait se continuer très lentement vers le terme acide benzoylacrylique, et qu'on arriverait plus rapidement à un résultat définitif en employant le carbonate de sodium. C'est, en effet, ce qui a lieu.

A 20^{cm^3} de la solution B, on ajoute 10^{cm^3} de solution de carbonate de sodium à 5 pour 100 (du sel sec), puis 25^{cm^3} de solution d'iode décinormale.

	Iode absorbé.	Théorie pour 4I.
Titrage après 24 heures (après acidulation).	0,1734	0,1737
» 48 heures.................	0,1747	0,1737

Ces résultats montrent que l'acide phénylisocrotonique se titre bien d'après la quantité d'iode qu'il absorbe en présence de carbonate de sodium, après 24 heures de contact.

III. Les résultats obtenus avec les acides précédents ne peuvent pas être généralisés et étendus indistinctement à tous les acides qui donnent des lactones iodées sous l'action de l'iode et des bicarbonates alcalins.

Avec l'acide hydrobenzalpyruvique

$$C^6H^5 - CH = CH - CHOH - CO^2H$$

(phényloxyisocrotonique), et sans doute aussi avec les acides-alcools analogues dont j'ai décrit les lactones iodées ([1]), la réaction se complique de la formation d'iodoforme et ne paraît pas s'effectuer suivant un mode bien défini qui se prête à un dosage. Ceci tient évidemment à la présence de la fonction alcool, plus facilement attaquable par l'iode en présence des carbonates alcalins, et aussi, je crois, à la solubilité plus grande de la lactone iodée, car, dans les conditions de dilution utilisées pour le dosage, la lactone iodée formée ne se précipite pas. Ce fait est de nature évidemment à favoriser l'altération de la lactone par les réactifs en présence.

Les dosages de cet acide que j'ai tentés en milieu bicarbonaté ou carbonaté ne m'ont donné aucun résultat utilisable; dans les deux cas j'ai observé la formation d'iodoforme, en quantité plus considérable dans le second cas, comme cela était à prévoir.

Le mode de dosage dont il a été question plus haut et qui a donné de bons résultats, en particulier avec l'acide hydropipérique βγ et l'acide phénylisocrotonique, est applicable en présence d'acides organiques, tels que les acides benzoïque, cinnamique, etc., qui n'agissent pas

---

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série. t. XIV, 1908, p. 177 à 182.

sur l'iode dans les conditions de l'expérience. Cette méthode pourra donc servir, dans certains cas, à évaluer la quantité d'acide éthylénique βγ existant dans un mélange donné.

CONCLUSIONS.

I. L'acide phénylisocrotonique et ses analogues substitués dans le noyau, soumis à l'action de l'iode et du carbonate de sodium, ont leur chaîne latérale

$$-CH=CH-CH^2-CO^2H$$

transformée en

$$-CO-CH=CH-CO^2H.$$

II. Cette réaction, effectuée en présence des sels de sodium de divers acides organiques (benzoïque, cinnamique, etc.), conduit aux anhydrides mixtes formés par l'union de ces acides avec l'acide benzoylacrylique (lorsqu'on opère avec l'acide phénylisocrotonique).

Ce nouveau mode de formation d'anhydrides mixtes d'acides organiques tire un certain intérêt des conditions si spéciales dans lesquelles il s'effectue.

III. L'action de l'iode, en présence de carbonate ou de bicarbonate de sodium, sur certains acides éthyléniques βγ est, dans beaucoup de cas, quantitative, et permet alors un dosage volumétrique assez précis de l'acide éthylénique mis en expérience.

SUR L'ERGOSTÉRINE ET LA FONGISTÉRINE;

PAR M. C. TANRET.

A la suite de nouvelles recherches sur l'ergostérine, je viens de voir qu'elle se trouve accompagnée dans le seigle ergoté d'un autre corps cristallisé très voisin. Comme celui-ci paraît se rencontrer aussi chez d'autres champignons, je proposerai de l'appeler *fongistérine.*

Telle que je l'ai décrite précédemment (1), l'ergostérine contenait un neuvième du nouveau principe; sa revision s'impose donc.

Séparation de l'ergostérine et de la fongistérine. — Cette séparation repose sur la différence de solubilité des deux corps dans l'éther, l'ergostérine étant le moins soluble des deux. En principe, on dissout à plusieurs reprises un excès de l'ancienne ergostérine ayant $[\alpha]_D = -114^\circ$ dans de l'éther chaud, d'où, par refroidissement, elle se dépose partiellement chaque fois avec un pouvoir rotatoire qui s'élève de plus en plus jusqu'à atteindre $[\alpha]_D = -126^\circ$; on a alors l'*ergostérine* pure.

D'autre part, on concentre convenablement les eaux mères éthérées et l'on obtient toute une série de cristallisations dont le point rotatoire va en s'abaissant jusqu'à $[\alpha]_D = -22^\circ$. Arrivé à ce point on a la *fongistérine.*

Quant aux cristallisations dont le pouvoir rotatoire était compris entre -126° et -22°, on les soumet méthodiquement à de nombreuses dissolutions et recristallisations dans l'éther chaud jusqu'à ce qu'on les ait partagées en deux

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* 1889, t. CVIII, p. 98. — *Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. XX, p. 289.

parties ayant chacune un des deux pouvoirs extrêmes, soit en ergostérine et en fongistérine, sans qu'aucun des termes intermédiaires refuse de se dédoubler. L'une et l'autre, reprises par l'alcool à 95° bouillant, s'en déposent en belles paillettes nacrées.

L'ergostérine et la fongistérine s'oxydent assez facilement, surtout en solution, à chaud ou à la lumière; elles se transforment alors en produits colorés, amorphes et solubles en toutes proportions dans l'éther, qui finissent par gêner les cristallisations. Quand donc les liqueurs primitivement incolores se sont notablement foncées, il est bon de les évaporer à siccité et de reprendre le résidu par l'alcool à 90° froid qui ne dissout guère que les produits amorphes; la partie indissoute rentre ensuite en circulation suivant son pouvoir rotatoire.

On peut remplacer l'éther par le chloroforme, dans lequel l'ergostérine et la fongistérine sont plus solubles à chaud. Mais, précisément à cause de cette plus grande solubilité et aussi parce qu'elles s'y colorent plus rapidement que dans l'éther, l'emploi du chloroforme ne m'a paru avantageux que pour le traitement des mélanges dont le pouvoir rotatoire n'est pas inférieur à — 100°.

Ergostérine. *Composition.* — L'ergostérine, cristallisée de l'alcool à 95° ou de l'éther à chaud, répond à la formule $C^{27}H^{42}O.H^{2}O$. Elle retient énergiquement son eau de cristallisation à l'air libre à la température ordinaire et n'en perd qu'une partie (60 pour 100 environ) sur l'acide sulfurique; la totalité ne s'en va qu'à 105°. Quand on l'a déshydratée à cette température sous pression réduite ou dans l'acide carbonique, de manière à ne pas l'altérer, il lui suffit de quelques heures d'exposition à l'air libre pour reprendre son poids primitif. Mais elle ne refixe qu'une partie de son eau de cristallisation si on l'a déshydratée à l'étuve et qu'elle s'y est plus ou moins colorée.

La formule $C^{27}H^{42}O.H^2O$ exige 4,5 pour 100 d'eau de cristallisation ; on a trouvé 4,6.

L'ergostérine, desséchée à l'air (15°-20°) jusqu'à poids constant, a donné à l'analyse les résultats suivants :

	I.	II.	Calculé pour $C^{27}H^{42}O.H^2O$.
C........	80,91	81,01	81,00
H........	11,59	11,30	11,00
O........	7,50	7,69	8,00
	100,00	100,00	100,00

	I.	II.
Matière.............	0^g,2845	0^g,2555
CO^2................	0,8460	0,7590
H^2O................	0,2970	0,2600

La formule $C^{26}H^{40}O.H^2O$, que j'avais autrefois assignée à l'ergostérine, diffère à peine de la nouvelle; elle exigeait $C = 80,83$ et $H = 10,88$. Il en résulte que les anciennes analyses de l'ergostérine anhydre s'accordent également avec la formule $C^{27}H^{42}O$. L'ergostérine et la fongistérine ont, en effet, une composition si voisine, que la petite quantité de fongistérine qui accompagnait l'ergostérine ayant $[\alpha]_D = -114°$ ne pouvait guère modifier les analyses : celles-ci gardent donc leur valeur. Je les rappelle pour mémoire :

	I.	II.	III.	Calculé pour $C^{27}H^{42}O$.	Calculé pour $C^{26}H^{40}O$.
C......	84,60	85,00	84,65	84,81	84,78
H......	11,06	11,20	11,25	10,99	10,86
O......	4,34	3,80	4,11	4,20	4,36
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Propriétés physiques. — L'ergostérine cristallise dans l'alcool à 95° en larges lames et dans l'éther, le chloro-

forme et l'acétone en fines aiguilles qui atteignent jusqu'à 4^{mm} de longueur. M. A. Lacroix, qui a bien voulu les examiner, les a trouvées monocliniques les unes et les autres ; il en a fait la description suivante :

« Les cristaux ont la forme de lamelles hexagonales, allongées suivant deux de leurs côtés parallèles : les angles plans sont respectivement de 106° et de 127° (angle adjacent aux grands côtés). En lumière polarisée parallèle, l'extinction se fait suivant l'allongement, dont le signe est positif.

» Ces propriétés pourraient faire penser à une symétrie orthorhombique. Mais l'examen en lumière convergente montre qu'en réalité la substance est monoclinique ; les lames, en effet, sont obliques sur la bissectrice aiguë positive ; un axe optique perce la lame sur son bord ; le plan des axes optiques est transversal à l'allongement.

» En résumé, l'ergostérine est monoclinique, allongée suivant l'axe de symétrie, aplatie suivant une face de la zone ph^1 ; le plan des axes optiques est parallèle à g^1.

» Parfois les lames ont une forme quelque peu différente, par suite de la suppression de deux des petits côtés, dont l'intersection constitue l'angle de 106° ; peut-être cette modification de forme est-elle due à l'existence d'un clivage suivant un plan compris dans la zone d'allongement et plus ou moins normal aux lames.

» Les cristaux obtenus dans l'éther et dans le chloroforme ont en apparence une forme différente ; ils constituent de fines aiguilles. En réalité, celles-ci ont la même forme que les lamelles nacrées, dont elles ne diffèrent que par l'exagération de l'allongement.

» L'acétine d'ergostérine a des propriétés optiques analogues ; mais ses lames nacrées sont presque rigoureusement perpendiculaires à un axe optique. »

L'ergostérine est tout à fait insoluble dans l'eau. Elle est soluble dans 36 parties d'alcool à 95° bouillant et dans

526 parties à froid; dans 50 parties de chloroforme à 18° et dans quelques parties à chaud (avec déshydratation partielle); dans 28 parties d'éther anhydre bouillant et dans 50 parties à 20°; dans 50 parties d'éther hydraté bouillant et dans 112 parties à 20°; dans 32 parties d'acétone bouillante et dans 200 parties à 22°; dans 94 parties de benzine à 16°.

L'ergostérine a $[\alpha]_D = -126°$ dans le chloroforme. Sa solution chloroformique, à peu près saturée à 15°, ne serait pas suffisamment limpide pour être examinée directement au polarimètre, par suite d'une légère dissociation de l'hydrate; on doit donc, si on ne la filtre pas, l'additionner de 2 pour 100 d'alcool absolu pour dissoudre l'eau mise en liberté. Elle a dans l'éther $[\alpha]_D = -105°,5$.

L'ergostérine fond au bloc Maquenne à 165° (1) (l'ancienne fondait à 154°). Quand on l'a fondue dans un courant d'acide carbonique, elle cristallise aussitôt retirée du bain; ainsi déshydratée, elle a $[\alpha]_D = -132°$ dans le chloroforme.

Propriétés chimiques. — L'ergostérine est, comme je l'ai montré, un alcool monoatomique.

---

(1) Les points de fusion cités dans ce Mémoire ont été pris au bloc Maquenne (fusion en quelques secondes). Ils sont supérieurs de 4° à 6° à ceux que j'ai trouvés en tube effilé fermé. Mais en les prenant avec des tubes remplis de CO^2 je les ai obtenus plutôt plus élevés de 1° que ceux donnés par le bloc. L'abaissement du point de fusion de ces corps si oxydables à chaud était donc dû à leur altération par l'oxygène; d'où nécessité avec des corps de cette nature de se servir soit de tubes remplis d'acide carbonique, soit du bloc. J'avais déja noté en 1890 (*loc. cit.*), mais sans y insister, que les points de fusion que j'avais alors observés au bloc étaient supérieurs de 4° à ceux pris au tube effilé.

Il n'en est pas de même avec la cholestérine animale, qui fond dans l'air sans se colorer. J'ai pris en effet, comparativement sur le bloc et dans deux tubes effilés, dont l'un rempli de CO^2, le point de fusion de celle qui a servi pour les réactions dont il sera question plus loin. Or, elle fondait au bloc à 147°,5 et en même temps dans les deux tubes à 147°, ce qui, avec la correction (toujours un peu incertaine), donne sensiblement le même point de fusion.

Les constantes de ses éthers doivent être rectifiées et complétées comme il suit :

L'éther acétique $C^{27}H^{41}(C^2H^3O^2)$ a $[\alpha]_D = -91°,8$ dans le chloroforme et $[\alpha]_D = -69°$ dans l'éther. Il fond à 180°,5 (L'ancien avait $[\alpha]_D = -80°$ dans le chloroforme et fondait à 176°). Il est soluble dans 33 parties d'éther à 13°; dans 3 à 4 parties de chloroforme à 16°; dans 140 parties d'alcool à 95° bouillant.

Pour obtenir cet éther, il m'a suffi de chauffer l'ergostérine pendant une demi-heure avec dix fois son poids d'anhydride acétique maintenu à une douce ébullition. La liqueur se colore à peine et par refroidissement l'éther cristallise. On le purifie en le reprenant par l'éther chaud.

L'éther formique $C^{27}H^{41}(CHO^2)$ a $[\alpha]_D = -97°,9$ (au lieu de $-93°,4$) et F = 161°,5 (au lieu de 154°). Il est soluble dans 6 parties de chloroforme et dans 25 parties d'éther à 22°.

Cet éther a été préparé en chauffant l'ergostérine pendant 15 minutes au bain-marie bouillant dans dix fois son poids d'acide formique cristallisable. La liqueur se colore immédiatement en vert, puis en brun; quand l'éther vient surnager à l'état liquide, on retire du feu et par refroidissement il cristallise. Après l'avoir lavé, on le purifie en le faisant recristalliser plusieurs fois dans l'alcool. Le tiers seulement cristallise; le reste est très coloré et amorphe.

L'éther propionique $C^{27}H^{41}(C^3H^5O^2)$ a $[\alpha]_D = -77°$ et F = 147°,5.

Il est soluble dans 70 parties d'alcool à 95° bouillant, dans 2 ou 3 parties de chloroforme et dans 17,5 parties d'éther à 23°.

Cet éther a été préparé en faisant bouillir l'ergostérine pendant 3 heures 30 minutes dans six fois son poids d'anhydride propionique. La plus grande partie a cristallisé par refroidissement.

L'éther butyrique $C^{27}H^{41}(C^4H^7O^2)$ a $[\alpha]_D = -73°$ et $F = 129°,5$ (1).

Il est soluble dans 85 parties d'alcool à 95° bouillant; dans 3 parties de chloroforme et dans 17 parties d'éther à 25°.

On l'a préparé comme l'éther propionique. Tous ces éthers cristallisent en belles lamelles nacrées ne contenant pas d'eau de cristallisation. Ils sont très peu solubles dans l'alcool à 95° froid (500 à 900 parties).

Je rappellerai que l'ergostérine s'oxyde lentement à l'air en se colorant et devenant odorante (*loc. cit.*); son pouvoir rotatoire et son point de fusion s'abaissent en même temps. J'ai suivi cette oxydation pendant quelque temps sur un échantillon conservé à la lumière diffuse du laboratoire dans un flacon dont la fermeture n'était pas hermétique (2). Cette ergostérine avait cristallisé de l'éther en belles aiguilles longues de 2^{mm} à 4^{mm}; elle contenait encore 2 à 3 centièmes de fongistérine et avait $[\alpha]_D = -123°,6$ et $F = 163°$. Au bout de 13 mois et demi, elle était notablement colorée en jaune, son pouvoir rotatoire était tombé à $-114°$ et son point de fusion à 153°; après 7 autres mois, elle n'avait plus que $[\alpha]_D = -105°$ et $F = 151°,5$. Il est donc nécessaire de conserver l'ergostérine à l'abri de l'air dans le vide ou l'acide carbonique. A chaud, surtout à partir de 100°, l'oxydation de l'ergostérine est très rapide. On ne peut évaporer à chaud une solution d'ergostérine ou d'un de ses éthers sans que le résidu ne soit coloré.

FONGISTÉRINE. *Composition*. — Comme l'ergostérine,

(1) Un mélange à parties égales d'éthers propionique et butyrique cristallisé dans l'éther fond à 120°.

(2) E. SCHULZE et E. WINTERSTEIN ont constaté que la lumière accélère l'oxydation de la cholestérine et encore plus de l'ergostérine (*Zeitschrift für physiol. Chem.*, t. XLVIII, 1906, p. 546).

la fongistérine cristallise de l'alcool à 95° avec 1^mol d'eau. Sa composition répond à la formule $C^{25}H^{40}O.H^2O$.

Eau calculée : 4,81 pour 100. Trouvé : 4,86 et 5,1 à 110° (H = 0^m,03).

A froid elle ne se déshydrate pas à l'air libre, mais sur l'acide sulfurique elle retient son eau de cristallisation moins énergiquement que l'ergostérine. Sa perte de poids s'y élève à 4 pour 100; remise à l'air, elle le reprend en quelques heures.

L'analyse de la fongistérine hydratée, séchée à l'air jusqu'à poids constant, a donné :

	I.	II.	Calculé pour $C^{25}H^{40}O.H^2O$.
C........	80,00	79,91	80,21
H........	11,77	11,70	11,23
O........	8,23	8,39	8,56
	100,00	100,00	100,00

	I.	II.
Matière.............	0^g,2485	0^g,2385
CO^2................	0,7290	0,6990
H^2O...............	0,2635	0,2510

L'analyse de la fongistérine déshydratée à 100° sous pression réduite (H = 0^m,03) a donné :

	I.	II.	Calculé pour $C^{25}H^{40}O$.
C........	83,68	83,64	84,27
H........	10,99	11,73	11,23
O........	5,33	4,63	4,50
	100,00	100,00	100,00

	I.	II.
Matière.............	0^g,1955	0^g,2495
CO^2................	0,6000	0,7655
H^2O...............	0,1935	0,2635

Cette fongistérine avait $[\alpha]_D = -30°$.

La fongistérine est donc l'homologue inférieur de l'ergostérine.

Propriétés physiques. — La fongistérine cristallise de l'alcool à 95° en belles lamelles que M. Lacroix a trouvées monocliniques.

« Aucune différence n'a pu être trouvée entre l'ergostérine et la fongistérine, dont les lames sont seulement plus grandes et formées souvent par la réunion d'un grand nombre d'individus accolés par leurs grands côtés. »

La fongistérine est plus soluble que l'ergostérine dans les différents solvants. C'est ainsi qu'elle se dissout dans 18 parties d'alcool à 95° bouillant et dans 187 parties à froid; dans 23 parties d'éther à 22°; dans 26 parties de benzine à 23°; dans 9 parties d'acétone bouillante et dans 49 parties à 22°. Sa solution dans le chloroforme est laiteuse par suite de la dissociation de l'hydrate qui est plus grande que pour l'ergostérine; mais, quand la fongistérine a été en partie déshydratée sur l'acide sulfurique, elle se dissout dans 10 parties de chloroforme à 15° en donnant une liqueur limpide.

La fongistérine a $[\alpha]_D = -22°$ dans le chloroforme additionné de 4 pour 100 d'alcool absolu et $[\alpha]_D = -12°,9$ dans l'éther.

La fongistérine fond au bloc Maquenne à 144° (¹).

Propriétés chimiques. — Comme l'ergostérine, la fongistérine est un alcool monoatomique. Son éther acétique $C^{25}H^{39}(C^2H^3O^2)$ a donné à l'analyse :

(¹) Dans le tube effilé, rempli de CO^2, la fusion n'était pas complète à 145°; comme si la fongistérine ayant $[\alpha]_D = -22°$ contenait encore un peu d'ergostérine à point de fusion plus élevé. Il se peut donc qu'en en fractionnant une grande quantité on arrive à abaisser son pouvoir rotatoire de quelques degrés.

		Calculé pour $C^{26}H^{39}(C^2H^3O^2)$.
C	81,55	81,41
H	10,77	10,55
O	7,68	8,04
	100,00	100,00

Cet éther, qui cristallise en paillettes, fond à 158°,5; il a $[\alpha]_D = -15°,9$ dans le chloroforme et $[\alpha]_D = -12°,9$ dans l'éther. Il se dissout dans 90 parties d'alcool à 95° bouillant et dans 346 parties à froid. Il est très soluble dans l'éther et le chloroforme.

La fongistérine semble encore plus oxydable que l'ergostérine.

Réactions. — Certaines réactions colorées sont communes à la cholestérine animale, aux cholestérines végétales ou phytostérines, à l'ergostérine et à la fongistérine; certaines encore sont voisines et rapprochent ainsi ces corps les uns des autres. D'autres, par contre, n'appartiennent qu'à l'ergostérine et à la fongistérine qu'on pourrait appeler les *ergostérines,* puisque la fongistérine est l'homologue inférieur de l'ergostérine; d'autres, enfin, sont particulières à chacune de ces dernières et sont assez nettes pour permettre de les caractériser. Ces réactions sont nombreuses et il ne serait pas difficile d'en trouver de nouvelles; je ne m'occuperai ici que de quelques-unes, les plus caractéristiques.

Réaction de Schiff. — On évapore à siccité un mélange d'acide chlorhydrique, de perchlorure de fer et de cholestérine. Le résidu devient violet et la matière colorante ainsi formée est soluble dans le chloroforme. Cette réaction se produit également avec les phytostérines et les ergostérines.

Acide nitrique. — L'acide nitrique fumant dissout immédiatement les ergostérines en donnant une liqueur

brun rouge foncé. Il y a en même temps dégagement de vapeurs nitreuses.

Avec la cholestérine la solution n'est que partielle, et la cholestérine et l'acide ne se colorent que légèrement en jaune. Il ne se produit des vapeurs nitreuses que lentement et après plus d'une heure. La confusion des ergostérines avec la cholestérine n'est donc pas possible.

Une phytostérine (1) que j'avais retirée de l'*asclepias vincetoxicum* s'est comportée comme la cholestérine animale.

Acide sulfurique. — L'acide sulfurique donne des réactions qui varient selon sa richesse en SO^4H^2, selon aussi la manière dont on les exécute, dans un tube à essai ou dans une capsule. Elles sont assez importantes pour que je les expose avec quelques détails.

1. *Cholestérine.* — Quand sur une parcelle de cholestérine placée dans un tube à essai on verse de l'acide à 96-100 pour 100 de SO^4H^2, elle se colore en jaune, puis en brun jaunâtre en se dissolvant incomplètement dans l'acide. Si l'on agite le mélange avec du chloroforme, celui-ci dissout la cholestérine, se colore en jaune, passe peu à peu au brun jaunâtre, puis, au bout de quelques heures, au rouge foncé tirant un peu sur le violet. La couche inférieure de l'acide est jaune brun.

Avec des acides de moins en moins concentrés, le chloroforme passe de plus en plus vite du jaune au rouge, en quelques minutes par exemple avec l'acide à 90 pour 100. La réaction est encore sensible avec de l'acide à 82 pour 100. C'est à peu près sa limite. Ces acides de 90 à 82 pour 100 se séparent sensiblement incolores. [Pour obtenir ces dernières réactions, il est préférable de dis-

(1) Cette phytostérine, cristallisée en belles paillettes, fond à 135°,5-136° et a $[\alpha]_D = -39°,5$ dans le chloroforme additionné de 4 pour 100 d'alcool absolu. C'est d'elle dont je me suis servi pour ces réactions comparatives.

soudre d'abord la cholestérine ($0^g,001$ environ) dans le chloroforme ($0^{cm^3},5$), puis d'ajouter l'acide (10 gouttes) et d'agiter [1].]

La phytostérine donne à peu près les mêmes réactions, mais avec des colorations plus faibles.

2. *Ergostérine et fongistérine.* — L'acide sulfurique à 96-100 pour 100 de SO^4H^2 dissout complètement les ergostérines en se colorant en rouge orangé. Du chloroforme agité avec cette solution reste incolore. Cette réaction est caractéristique des ergostérines, qu'elle différencie bien de la cholestérine et de la phytostérine.

La réaction est tout autre avec des acides moins concentrés, surtout si l'on dissout d'abord la substance ($0^g,001$ environ) dans le chloroforme ($0^{cm^3},5$), et qu'on ajoute ensuite l'acide (10 gouttes) et qu'on agite. Le chloroforme se colore maintenant en rouge violet et sa coloration va en augmentant quand la concentration des acides diminue; elle est maxima avec l'acide à 86 pour 100. Elle va ensuite en s'affaiblissant au-dessous de ce titre jusqu'à celui de 82 pour 100, à partir duquel elle cesse d'être sensible. Néanmoins, si les ergostérines sont colorées et ainsi plus ou moins souillées de leurs produits d'oxydation, la coloration du chloroforme est encore manifeste avec des acides moins concentrés, même avec de l'acide à 60 pour 100; elle se produit aussi très faible avec l'acide monohydraté.

Quant à la couche inférieure formée par l'acide, sa coloration n'est pas la même avec l'ergostérine et la fongistérine. Pour la fongistérine, la coloration est rouge orangé, brun rouge ou rouge avec des acides à 100-92 pour 100 de SO^4H^2 et *violette* avec des acides moins con-

[1] C'est au fond la réaction de Hesse-Salkowski qu'on exécute en agitant une solution chloroformique de cholestérine avec de l'acide sulfurique *concentré*. Ce terme vague avait besoin, on le voit, d'être précisé.

centrés; cette dernière coloration se maintient plusieurs heures. Pour l'ergostérine, elle est, selon la concentration des acides, rouge orangé, brun rouge, rouge ou jaunâtre, mais pas violette. Cette coloration violette de l'acide est caractéristique de la fongistérine. On a vu que les acides à 90 pour 100 et au-dessous ne se colorent pas, ou à peine, avec la cholestérine.

3. Quelques cristaux de cholestérine projetés sur une dizaine de gouttes d'acide sulfurique à 92 pour 100 déposées dans une capsule se colorent en rouge, mais *sans se dissoudre*. Après 5 minutes, on promène dans la capsule quelques gouttes de chloroforme qui dissolvent la cholestérine attaquée par l'acide et se colorent en rouge.

4. Dans les mêmes conditions, la phytostérine devient brun noirâtre et colore très légèrement l'acide en brun. Le chloroforme qu'on laisse s'évaporer sur l'acide se colore en *bleu sale*. Cette réaction que je n'ai encore pas vue indiquée me paraît caractéristique de la phytostérine (celle du moins de l'asclépias que j'ai eue seule entre les mains).

5. La réaction est encore différente avec la fongistérine et l'ergostérine. La fongistérine déposée sur l'acide sulfurique à 90 pour 100 se colore en quelques secondes en *rouge rubis* qui vire ensuite en quelques minutes au rouge violet; elle se dissout en même temps, mais incomplètement, dans l'acide qu'elle colore en rouge violet. En examinant avec soin la partie indissoute, on la voit peu à peu bleuir; au bout d'un quart d'heure, on verse dessus un peu de chloroforme qui la dissout en se colorant en *bleu*. Cette réaction est caractéristique de la fongistérine.

6. Avec l'ergostérine, rien de tel; elle se dissout partiellement dans l'acide et il faut plus d'une minute pour qu'une teinte rouge sale commence à apparaître. Un quart d'heure après, le chloroforme promené dans la cap-

sule se colore à peine. Mais, si au lieu d'ergostérine bien blanche on se sert d'ergostérine qui s'est déjà colorée à l'air, celle-ci passe immédiatement au rouge brun et le chloroforme se colore en vert ([1]).

Réaction de Liebermann. — Anhydride acétique, $0^{cm^3},5$; matière à essayer, $0^g,001$ environ; puis addition de SO^4H^2, 1 goutte. Avec la cholestérine, la phytostérine, la fongistérine et l'ergostérine, la liqueur se colore en vert en passant par le rouge, le violet et le bleu. La coloration finale est donc la même, mais la vitesse avec laquelle elle se produit est différente. En effet, avec les trois premières, la liqueur reste bleue plus de 2 minutes, et le vert pur n'est atteint qu'en 3 à 4 minutes; avec l'ergostérine, au contraire, elle passe à un vert intense en 15 à 20 secondes seulement. Cette rapidité de la réaction est caractéristique de l'ergostérine. La réaction se produit également bien avec les éthers des ergostérines.

On peut encore différencier les ergostérines des cholestérines par les colorations qu'on obtient en versant de l'acide sulfurique dans leurs solutions chloroformiques, additionnées d'anhydride benzoïque [réaction de Gérard ([2])] ou d'autres anhydrides d'acides. Mais ces colorations varient beaucoup selon les doses d'anhydride employées; aussi ne sont-elles vraiment concluantes que lorsqu'on les produit avec des quantités identiques de réactifs et des échantillons-types de matière pris comme termes de comparaison.

En résumé, sont exclusivement caractéristiques :

Pour les *ergostérines*, leur solubilité en rouge orangé dans le chloroforme et la non-coloration du chloroforme agité avec cette solution (2);

([1]) Il est donc nécessaire de faire ces essais d'ergostérines avec des produits cristallisés depuis peu de temps et n'ayant pas été chauffés à l'air.

([2]) *Journal de Pharmacie et de Chimie,* 6e série, t. I, 1895, p. 607.

Pour la *fongistérine,* la coloration en rouge rubis par l'acide sulfurique à 90 pour 100, puis en quelques minutes celle de l'acide en rouge violet et, après un quart d'heure, celle du chloroforme en bleu clair (5);

Pour l'*ergostérine,* la réaction de Liebermann s'achevant en 15 à 20 secondes sans arrêt au bleu;

Pour la *phytostérine,* la coloration en bleu sale du chloroforme sur l'acide légèrement bruni (4);

Pour la *cholestérine,* la coloration du chloroforme après agitation avec l'acide sulfurique à 96-100 pour 100 (1); la non-coloration des acides à 90 pour 100 et au-dessous (1); sa coloration en rouge par l'acide sulfurique à 92 pour 100 et, après attaque par l'acide, sa solution en rouge dans le chloroforme (3).

CONCLUSION.

L'ergostérine et la fongistérine ne paraissent pas exister seulement dans le seigle ergoté; leur diffusion serait beaucoup plus grande. M. E. Gérard [1], en effet, a retiré de diverses familles de cryptogames, basidiomycètes, ascomycètes, oomycètes et lichens, des cholestérines bien distinctes de la cholestérine animale et des cholestérines des végétaux supérieurs (phytostérines). « Elles se rapprochent, dit-il, par leurs propriétés particulières de l'ergostérine de Tanret; quelques-unes sont même identiques à cette dernière. C'est ce qui me conduit à dire que les cholestérines existant dans les végétaux inférieurs appartiennent toutes à un groupe bien spécial, le groupe de l'ergostérine. » Il les a trouvées dans les *lactarius piperatus* et *l. vellereus,* le *penicillium glaucum,* l'*æthalium septicum* [2], la levure de bière, le *mucor*

---

[1] *Comptes rendus,* t. CXIV, 1892, p. 1544; t. CXXIV, 1895, p. 725; t. CXXVI, 1898, p. 908.

[2] Paracholestérine de Reinke et Rodewald (1881).

mucedo, le lichen pulmonaire, le staphylocoque blanc, le *fucus cripus*.

Or, des recherches poursuivies depuis de divers côtés ont confirmé la généralisation de M. Gérard. Ces corps ont des points de fusion et des pouvoirs rotatoires différents, de même que les cristallisations fractionnées qui conduisent à la séparation de l'ergostérine et de la fongistérine; ils donnent aussi les mêmes réactions caractéristiques. On peut donc admettre, jusqu'à preuve du contraire, que ceux qui ont un pouvoir rotatoire compris entre $[\alpha]_D = -22°$ et $-126°$ (anhydre $-132°$), et c'est le plus grand nombre, ne sont également constitués que par la fongistérine et l'ergostérine.

En 1856, Gobley [1] avait retiré du champignon de couche une substance *cristallisée en écailles blanches et nacrées* qui fondait entre 148° et 150°, et que sa propriété de n'être pas altérée par les alcalis « rapproche de la cholestérine », disait-il; il l'avait appelée *agaricine*. En 1901, Hofmann [2] en fit un corps du groupe de l'ergostérine; il l'amena à fondre à 160° et lui trouva alors $[\alpha]_D = -117°$. Il semble donc bien que l'agaricine primitive de Gobley, fondant à 148°-150°, était un mélange d'ergostérine et de fongistérine plus riche en fongistérine (plus fusible) qu'avant de fondre 10° plus haut, la fongistérine plus soluble étant restée en plus grande quantité que l'ergostérine dans les eaux mères des cristallisations. Le même auteur [3] retira encore du *Cantharellus cibarius* un corps ayant $[\alpha]_D = -124°,2$ et un autre du *Boletus edulis* ayant $[\alpha]_D = -132°,3$-$133°$ et $F = 160°$ auquel il assigna l'ancienne formule de la cholestérine $C^{26}H^{44}O$. Le dernier paraît bien être de l'ergostérine

---

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3ᵉ série, t. XXIX, p. 81.

(2) D'après JULIUS ZELLNER, *Chemie der höheren Pilze*, 1907, p. 18 et 28.

(3) D'après JULIUS ZELLNER, *loc. cit.*, p. 28-29.

pure ([1]). Zellner ([2]) range aussi dans le groupe de l'ergostérine les substances cristallisées trouvées par Hartsen, en 1873, dans l'*Hypholoma fasciculare* (F = 156°-164°) et par J. Schmieder, en 1886, dans le *Polyporus officinalis* (F = 159°) (*loc. cit.*, p. 18 et 20). Il en signala lui-même dans de nombreux champignons : *Boletus elegans, Boletus luridus* (F = 144°-145°), *Polyporus confluens, Hydnum repandum,* etc. (*loc. cit.*, p. 19-22).

J'ajouterai que ces corps n'ont jamais été retirés qu'en très faible quantité des divers champignons ([3]). Gobley n'obtenait par kilogramme de champignons (contenant frais 90,5 pour 100 d'eau) que $2^{g},50$ d'un mélange d'oléine, de margarine et d'agaricine. Le seigle ergoté ne m'a donné que $0^{g},20$ à $0^{g},30$ d'ergostérine brute par kilogramme; aussi celle qui m'a servi à ce travail provenait-elle du traitement de plusieurs centaines de kilogrammes de matière première. M. Gérard a fait pendant des mois entiers des cultures de *penicillium glaucum,* de *mucor mucedo* et de staphylocoque blanc (celles-ci dans des cuvettes contenant 1^{l} de milieu nutritif) pour n'obtenir que des quantités infinitésimales de produit cristallisé. Ses traitements de la levure ont porté sur environ 30^{kg}. De son côté, J. Zellner (*loc. cit.*) estime la proportion des corps donnant les réactions de l'ergostérine à 0,1-0,2 pour 100 de matière sèche dans la plupart des cham-

---

([1]) Un point l'en différencierait cependant s'il était bien confirmé. Hofmann donne 148° comme point de fusion de l'éther acétique de ce corps, alors que celui de l'éther acétique de l'ergostérine est 180°,5.

([2]) *Loc. cit.*, p. 18 et 20.

([3]) M. Gérard explique la présence de l'ergostérine dans le lichen pulmonaire (*Lobaria pulmonacea*) en rappelant que le thalle d'un lichen se compose de deux éléments intimement associés, le thalle d'un champignon et le thalle d'une algue. Dans cette association le thalle du champignon est presque toujours dominant (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 6e série, t. I, p. 606).

pignons et à 1,4 pour 100 dans l'*œthalium septicum* (calculé sec). Le plus souvent, quand on n'a pas traité de très grandes quantités de matière, on a retiré si peu d'ergostérines, qu'il n'a été possible aux auteurs de prendre ni le point de fusion, ni le pouvoir rotatoire (qui renseigneraient aujourd'hui sur leur richesse en ergostérine et en fongistérine); ils ont dû se contenter de les caractériser par des réactions.

Si les ergostérines n'étaient pas si altérables et susceptibles de se transformer si vite en produits amorphes, la proportion qu'on en retire serait évidemment moins faible. Elles n'en sont pas moins des raretés que leur présence exclusive dans les champignons, comme le veut M. Gérard, rend particulièrement intéressantes. Leur constitution, leur relation avec la cholestérine et les phytostérines, leur rôle dans les champignons, leur action physiologique, etc., sont autant de questions encore à résoudre [1].

---

[1] Pendant l'impression de ce travail, M. Paul Gaubert a publié aux *Comptes rendus* (t. CXLVII, p. 498) une Note sur les cristaux liquides des éthers de l'ergostérine. Ces éthers, comme ceux de la cholestérine, donnent par fusion des cristaux liquides, mais plus visqueux. L'auteur a observé qu'une goutte d'ergostérine ou de fongistérine, solidifiée après fusion sur une lame de verre et examinée en lumière polarisée parallèle, ne donne pas d'enroulements hélicoïdaux comme le font la cholestérine et les phytostérines. C'est donc un nouveau caractère distinctif de l'ergostérine et de la fongistérine.

RECHERCHES SUR LES ISOCYANATES DE PHÉNYLE, DE NAPHTYLE ET DE MENTHYLE;

PAR M. C. VALLÉE.

AVANT-PROPOS.

Depuis que A.-W. Hoffmann a obtenu, en 1850, le premier isocyanate aromatique, l'isocyanate de phényle, ce corps a été l'objet d'un nombre énorme de recherches. Si l'on ne retient de ces travaux que ce qui est essentiel, on voit que ce corps, si remarquable par son aptitude à des réactions variées, a été étudié surtout dans trois directions.

C'est d'abord un réactif très précieux des corps à fonction alcoolique ou phénolique, auxquels il s'ajoute, le plus souvent avec la plus grande facilité, pour donner les phényluréthanes correspondantes. Sous cet aspect, il a été étudié de bonne heure par Hoffmann et ses élèves, dont nous aurons l'occasion de citer plus loin les travaux.

L'isocyanate de phényle s'ajoute aussi très facilement au groupe NH^2 des amines ou des acides aminés, pour donner avec les amines des urées substituées, avec les acides aminés des acides uréidiques, réaction à laquelle C. Paal (*voir* plus loin) a donné sa forme définitive et si commode.

Enfin il réagit non moins facilement avec le groupe carboxyle des acides, et là, il donne comme produit ultime les anilides correspondantes et de l'acide carbonique, et parfois, comme produit intermédiaire, des anhydrides, c'est-à-dire que là il agit alors comme déshydratant, ainsi que l'ont montré M. Haller et ses élèves, et que

nous le rappellerons également dans le cours de ce travail.

Dans chacune de ces directions, fixation de l'isocyanate sur des oxhydriles, fixation sur le groupe NH^2, réaction avec le groupe CO^2H, nous pourrions relever ici un nombre si considérable de travaux, qu'il semblait bien, il y a peu d'années, que l'intérêt qui s'était attaché pendant de si longues années à l'étude de l'isocyanate de phényle fût épuisé, au moins pour un certain temps. Il n'en est rien cependant.

En ce qui concerne l'action de l'isocyanate de phényle sur les corps à fonction alcoolique, le travail de M. Maquenne, par exemple, touchant la fixation de l'isocyanate de phényle sur les corps sucrés, est venu montrer que même ce côté de la question, qui paraissait cependant avoir été le plus fouillé, pouvait fournir encore des résultats très intéressants. D'autre part, en ce qui concerne les acides aminés, la production des acides uréidiques a pris subitement une importance pratique considérable au point de vue de la recherche, de la séparation ou de la diagnose de ces corps, principalement dans l'étude des acides aminés dérivés des protéiques.

Pour ce qui regarde enfin l'action de l'isocyanate sur les acides, l'étude de cette réaction m'avait montré dans un précédent travail, sur lequel j'aurai l'occasion de revenir plus loin, que de ce côté aussi la question n'était pas épuisée.

Pour ces raisons, je me suis proposé dans le présent Mémoire de compléter, ou tout au moins d'étendre dans diverses directions, l'étude de l'isocyanate de phényle et celle d'autres isocyanates aromatiques, sans m'occuper d'ailleurs d'établir entre les diverses parties de ce travail d'autre lien que celui-ci, à savoir qu'elles sont toutes une contribution à l'étude des isocyanates aromatiques.

Dans un premier Chapitre, j'ai étudié l'action de l'isocyanate de phényle sur les acides sulfoniques en

présence de l'eau, et j'ai montré pour quelles raisons la réaction prend ici une direction tout à fait différente de celle que j'ai sommairement rapportée plus haut, à savoir la production des anilides.

Je me suis proposé, dans un second Chapitre, d'étendre l'étude de l'action de la diphénylurée sur les anhydrides d'acides bibasiques, réaction qui n'est, comme l'a montré M. Haller, que l'une des étapes de l'action de l'isocyanate de phényle sur ces acides.

Un troisième Chapitre est consacré à la préparation et à l'étude des phényl-, naphtyl- et menthyluréthanes d'un certain nombre d'éthers tartriques.

Enfin, dans un quatrième et dernier Chapitre, j'ai décrit les acides menthyluréidiques obtenus par la fixation de l'isocyanate de menthyle sur un certain nombre d'acides aminés actifs ou racémiques, principalement choisis parmi ceux que fournit l'hydrolyse des matières protéiques.

M. Haller a bien voulu me guider dans le choix de ce sujet et m'assister de ses conseils. Je le prie de recevoir ici l'expression de mes sentiments de profonde reconnaissance. Qu'il me soit permis aussi d'exprimer tous mes remercîments à M. Lambling, qui a bien voulu me donner, pour ce travail, l'hospitalité de son laboratoire, et dont les conseils et la sympathie m'ont été si précieux.

CHAPITRE I.

Action de l'isocyanate de phényle sur quelques acides et sur quelques phénols en présence de l'eau.

Le point de départ des recherches qui font l'objet de ce Chapitre est l'étude de l'action de l'isocyanate de phényle sur les acides organiques. Cette réaction a été étudiée avec beaucoup de soin par M. Haller et ses élèves. Rappelons d'abord, en ce qui concerne les acides monobasiques, les seuls qui soient en cause ici, les principaux faits établis par M. Haller [1].

A une température relativement basse, l'isocyanate agit comme déshydratant, et il se forme l'anhydride et la diphénylurée. Mais, si l'on opère à une température plus élevée, l'urée formée réagit sur l'anhydride en donnant naissance à une anilide et à de l'acide carbonique :

$$(1)\quad 2\,R.COOH + 2\,CON.C^6H^5 = (R.CO)^2O + CO(NHC^6H^5)^2 + CO^2,$$

$$(2)\quad (RCO)^2O + CO(NHC^6H^5)^2 = 2\,RCONHC^6H^5 + CO^2.$$

Cette réaction, étudiée par M. Haller sur les acides benzoïque, toluique, anisique, lui a permis de préparer les anhydrides correspondants, puis les anilides de ces acides.

Avec les camphorates acides de méthyle α et β, que nous pouvons ranger ici parmi les acides monobasiques, M. Haller a obtenu des anhydrides-éthers :

$$2\,C^8H^{14}\begin{matrix}\diagup CO.OCH^3\\ \diagdown CO.OH\end{matrix} + 2\,CON.C^6H^5$$
$$= C^8H^{14}\begin{matrix}\diagup CO.OCH^3CH^3OCO\diagdown\\ \diagdown CO-O-CO\qquad\diagup\end{matrix}C^8H^{14} + CO(NH.C^6H^5)^2.$$

---

[1] A. HALLER, *Comptes rendus*, t. CXIV, p. 1326; t. CXV, p. 19, et t. CXVI, p. 21.

Pour un grand nombre d'autres acides, la réaction va d'emblée jusqu'au stade de l'anilide. Ainsi se sont comportés les acides cyanacétique, méthylsalicylique et phénylglycolique. Avec les acides méthoxyl-, éthoxyl-, phénoxyl-, thymoxyl- et eugénoxylacétique, et avec les acides phénoxylpropionique et benzoyllactique, M. Lambling a obtenu de même directement les anilides correspondantes (1).

J'ai repris, il y a quelques années, l'étude de cette action du carbanile en prenant comme acides organiques un certain nombre d'acides sulfoniques gras et aromatiques, et j'ai constaté que la réaction prend ici une tout autre direction. Il ne se forme pas d'anilide, mais le sulfonate d'aniline de l'acide employé, en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique. La réaction est la suivante:

$$R.SO^3H + CONC^6H^5 + H^2O = R.SO^3H.NH^2.C^6H^5 + CO^2.$$

L'eau qui intervient ici est apportée par l'acide sulfonique employé, lequel en retient toujours avec énergie de petites quantités, même quand il a été longtemps desséché, et il ne m'a pas été possible d'obtenir un acide sulfonique assez dépourvu d'eau pour que la réaction cessât de prendre la direction exprimée par l'équation ci-dessus (2).

Cette circonstance m'a amené d'abord à étudier systématiquement l'action que l'isocyanate de phényle exerce *en présence de l'eau* non seulement sur les acides sulfoniques, mais encore sur quelques acides sulfiniques et phosphiniques, puis sur des acides minéraux forts comme les acides sulfurique et chlorhydrique, et j'ai constaté qu'avec tous ces acides c'est le sel d'aniline de l'acide employé qui représente le produit principal de la réaction.

(1) LAMBLING, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XVII, p. 356.

(2) C. VALLÉE, Thèse pour le diplôme supérieur de pharmacien, Lille, 1900.

Revenant ensuite à un certain nombre d'entre les acides organiques qui, en l'absence d'eau, donnent avec l'isocyanate la réaction étudiée par M. Haller, c'est-à-dire la formation de l'anilide, j'ai constaté que cette même réaction, faite en présence de l'eau, conduit à ranger ces acides en une série continue, dont les premiers termes se rapprochent des acides ci-dessus, en ce sens qu'ils donnent beaucoup de sel d'aniline, et dont les suivants, au contraire, s'éloignent de plus en plus de ce type, parce que la réaction prend une autre direction que j'expliquerai plus loin.

Or, la série que donnent ces acides, rangés ainsi d'après les quantités décroissantes de sel d'aniline qu'ils fournissent en solution aqueuse en présence de l'isocyanate de phényle, est à peu près identique à celle que l'on obtient en classant ces mêmes acides d'après leur ionisation décroissante en solution aqueuse.

L'ionisation paraît donc être le facteur qui détermine la direction prise par la réaction. Si vraiment il en est ainsi, deux autres vérifications expérimentales se présentaient immédiatement à l'esprit.

La première consistait à rechercher si un acide qui en solution aqueuse fournit en présence de l'isocyanate surtout le sel d'aniline cesse de fournir ce sel lorsqu'on le met en dissolution dans un solvant non ionisant. C'est ce que l'expérience a vérifié.

La seconde, c'était de voir si, dans la réaction de l'isocyanate de phényle sur un groupement fonctionnel autre que le carboxyle des acides, le degré d'ionisation fournit aussi l'explication de la direction prise par la réaction, et ici se présentait tout naturellement l'étude du phénol et de ses dérivés nitrés, bromés et chlorés.

On sait, en effet, que le phénol se comporte vis-à-vis de l'isocyanate de phényle comme les alcools, c'est-à-dire qu'il se produit, par addition directe du carbanile, la phé-

nyluréthane correspondante :

$$C^6H^5OH + CONC^6H^5 = C^6H^5O.CONH.C^6H^5.$$

Or, ici encore nous avons constaté par exemple qu'en solution aqueuse le trinitrophénol et le dinitrophénol, l'*o*-nitrophénol et le phénol donnent de moins en moins de sel d'aniline et de plus en plus de phényluréthane, et que l'ordre dans lequel ces corps sont ainsi classés par la direction de la réaction est aussi leur ordre d'ionisation décroissante en solution aqueuse.

Ces deux vérifications confirment donc très heureusement l'explication donnée ci-dessus.

On connaît assurément, en Chimie organique, beaucoup de réactions où apparaît ainsi l'influence d'un changement parfois très minime du milieu sur la direction d'une action chimique ou sur le rendement d'une opération ; mais le plus souvent on a dû se contenter de noter le fait, sans pouvoir l'expliquer. Ici l'explication du phénomène a pu être donnée, et elle a un caractère de généralité qui justifie, je pense, l'étude que j'ai cru devoir en faire, caractère dont on peut induire aussi que cette interprétation s'applique peut-être à d'autres réactions encore.

I. — Action de l'isocyanate de phényle sur l'eau.

Avant d'aborder l'étude de l'action de l'isocyanate de phényle sur les acides en présence de l'eau, il est nécessaire de bien établir la manière dont ce corps se comporte avec l'eau seule. Cette action a été étudiée dès les premiers travaux d'Hoffmann et de ses élèves (1), et l'on sait qu'elle donne naissance à de la diphénylurée, conformément à

(1) E. Sell et G. Zierold, *D. chem. G.*, t. VII, 1874, p. 1230.

l'équation

$$(1) \qquad 2CONC^6H^5 + H^2O = CO\begin{cases}NH.C^6H^5\\NH.C^6H^5\end{cases} + CO^2.$$

Remarquons que d'après cette équation 1g d'eau fournit, avec 13g,2 d'isocyanate, 11g,7 de diphénylurée. C'est pourquoi la diphénylurée apparaît si souvent comme produit accessoire chaque fois qu'on met en conflit l'isocyanate avec des substances qui n'ont pas été rigoureusement desséchées ou qui peuvent fournir un peu d'eau par suite de quelque réaction accessoire.

Mais il semble bien que cette réaction se passe en deux temps et qu'il se produit d'abord de l'aniline, fait important pour nous, parce qu'il nous permettra d'expliquer plus loin la direction que prend la réaction quand on fait agir l'isocyanate sur un acide fort en présence de l'eau.

Quand on chauffe, en effet, au bain-marie bouillant et en agitant fréquemment, un mélange de 5g,10 d'isocyanate avec 50cm³ d'eau, on constate que l'odeur irritante du carbanile disparaît rapidement et qu'il se précipite de la diphénylurée qui, recueillie et séchée, pèse 4g,20. Cette quantité a exigé pour sa formation 4g,70 d'isocyanate; il reste donc environ 0g,40 d'isocyanate qui ont disparu sous la forme d'un autre produit. Il est facile de montrer que c'est l'aniline qui se forme ici. En effet, le liquide aqueux filtré donne très fortement la réaction de l'aniline, ainsi lorsqu'on le traite successivement par un peu d'acide chlorhydrique, de nitrite de soude et un peu de naphtol β en solution dans de la lessive de soude. D'ailleurs le filtrat, agité avec de l'éther, abandonne à ce solvant un peu d'aniline, que l'éther abandonne sous la forme d'un enduit huileux, coloré en brun jaunâtre et donnant toutes les réactions de l'aniline. En effet, une gouttelette de cet enduit, traitée sur un verre de montre par un peu d'acide sulfurique

étendu, donne le magma cristallin caractéristique du sulfate d'aniline; une autre portion du résidu, dissoute dans un peu d'acide azotique et traitée par du nitrite de soude, donne à l'ébullition un dégagement d'azote et l'odeur caractéristique de nitrophénol. Enfin, la solution aqueuse de l'enduit est colorée en violet par l'hypochlorite de chaux.

On peut donc interpréter ainsi qu'il suit la réaction de l'isocyanate de phényle avec l'eau. Dans un premier temps l'isocyanate réagirait d'abord avec l'eau en donnant de l'acide carbonique et de l'aniline :

(2) $$CON.C^6H^5 + H^2O = CO^2 + NH^2.C^6H^5,$$

décomposition en tout semblable à la classique réaction qui a conduit Wurtz à la découverte de l'éthylamine

$$ON.C^2H^5 + 2KOH = CO^3K^2 + NH^2.C^2H^5.$$

Dans un second temps l'isocyanate s'ajouterait à l'aniline pour donner la diphénylurée

(3) $$CON.C^6H^5 + NH^2C^6H^5 = CO\begin{cases}NHC^6H^5\\NHC^6H^5\end{cases}.$$

Cette réaction de l'isocyanate avec l'aniline se produit instantanément et quantitativement en milieu éthéré; mais a-t-elle lieu aussi, comme on vient de le supposer, avec de l'aniline en solution aqueuse ? C'est ce que démontre l'expérience ci-après :

On a dissous dans 100^{cm^3} d'eau $0^g,93$, soit $\frac{1}{100}$ de molécule d'aniline, et à la solution limpide on a ajouté $1^g,17$, soit un peu moins de $\frac{1}{100}$ de molécule d'isocyanate. On agite jusqu'à disparition de l'odeur de carbanile, puis on filtre. Or, si $1^g,17$ d'isocyanate avaient réagi uniquement avec l'eau d'après l'équation (1), on aurait obtenu au maximum $0^g,96$ de diphénylurée. Si la réaction ne s'était faite qu'avec l'aniline suivant l'équation (3), on

aurait obtenu 2g,10 de diphénylurée. Le fait qu'on a recueilli 1g,63 prouve que les deux réactions se sont produites simultanément sans doute, parce que l'isocyanate, qui est à peu près insoluble dans l'eau, n'arrive pas assez rapidement au contact de toute l'aniline présente pour que sa combinaison avec ce corps soit complète avant qu'intervienne l'action décomposante de l'eau sur l'isocyanate.

Quoi qu'il en soit, il reste démontré que l'isocyanate réagit facilement avec les petites quantités d'aniline que l'eau peut dissoudre.

II. — Action de l'isocyanate de phényle sur quelques acides en présence de l'eau.

Acides minéraux et acides sulfoniques gras ou aromatiques. — J'ai étudié cette action dans un autre travail [1], dont je ne reproduis ici que les principaux résultats, et dans la mesure où ils sont nécessaires à la discussion qui va suivre.

Les acides minéraux forts, comme l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique en solution normale et à la température du bain-marie, transforment l'isocyanate de phényle dans le sel d'aniline correspondant avec dégagement d'acide carbonique :

$$CONC^6H^5 + HCl + H^2O = C^6H^5.NH^2.HCl + CO^2.$$

Cette réaction est presque quantitative, puisque les $\frac{85}{100}$ environ de l'isocyanate subissent cette décomposition, et que 15 pour 100 seulement se retrouvent à l'état de diphénylurée.

---

[1] C. Vallée, *Action de l'isocyanate de phényle sur quelques acides sulfoniques gras et aromatiques*, Thèse pour le diplôme supérieur de pharmacien, Lille, 1900.

Les acides sulfoniques gras ou aromatiques se comportent de la même manière, c'est-à-dire qu'ils donnent aussi le sel d'aniline correspondant. Même après une longue dessiccation, ils apportent toujours avec eux assez d'eau pour que la réaction suivante se produise pour 87 pour 100 au moins de l'isocyanate employé :

$$R.SO^3H + CONC^6H^5 = C^6H^5NH^2.R.SO^3H + CO^2.$$

Ainsi se sont comportés les *acides benzène-sulfonique, naphtalène-β-sulfonique, p-chlorobenzène-sulfonique, p-phénol-sulfonique, éthane-sulfonique, iséthionique* et *éthane-disulfonique symétrique.*

Mais ce qu'il y a de remarquable, c'est que même en solution étendue, en solution normale, par exemple, les acides sulfoniques continuent à se comporter ainsi et font passer jusqu'à 90 pour 100 de l'isocyanate employé à l'état de sel d'aniline. Ils se comportent donc comme les acides minéraux forts, et par là ils s'éloignent considérablement, ainsi que nous le verrons plus loin, des acides organiques, comme l'acide acétique, avec lesquels la réaction prend une tout autre direction.

Acides sulfiniques et phosphiniques. — Il était intéressant d'étendre ces résultats à d'autres acides que leur constitution rapproche des acides sulfoniques. Nous avons choisi l'acide *benzène-sulfinique* et les *acides oxybenzylhypophosphoreux* et *dioxybenzylhypophosphoreux.*

Pour l'*acide benzène-sulfinique*, on chauffe au bain-marie un mélange de 100$^{cm^3}$ d'eau, 1^g,42 d'acide et 1^g,19 d'isocyanate. Il s'est formé 0^g,33 de diphénylurée et 1^g,64 de benzène-sulfinate d'aniline. Comme ce sel n'a pas encore été décrit, je l'ai identifié avec du benzène-sulfinate d'aniline préparé directement par action de l'acide sur l'aniline. Il cristallise facilement de l'eau

chaude en belles paillettes, fondant à 132°, solubles dans l'éther, l'alcool fort, insolubles dans l'éther de pétrole.

Dosage de l'azote. — Matière : 0g,2243 ; Acide sulf. N/4 neutr. : 3cm³,70 ; N pour 100 : 5,77. Calculé pour $C^6H^5SO^2N.NH^2C^6H^5$: 5,95.

L'*acide oxybenzylhypophosphoreux* $C^6H^5.CHOH.PHO.OH$ a été préparé, d'après J. Ville [1], par l'action de l'aldéhyde benzoïque sur l'acide hypophosphoreux à 90°-95° et dans une atmosphère d'acide carbonique. Le produit purifié se présente en cristaux déliquescents, très solubles dans l'eau. En mettant en présence, à la température du bain-marie, 1g,19 d'isocyanate et 1g,72 de l'acide, soit donc 1mol de chaque, avec de l'eau (10cm³) on obtient un précipité d'environ 0g,45 de diphénylurée, et le liquide filtré abandonne par évaporation, sous la forme d'une masse cristalline blanche, environ 1g,25 de *benzylhypophosphite d'aniline,* que l'on fait recristalliser dans l'alcool à 99°. Ce sont des paillettes micacées, solubles dans l'eau froide, plus rapidement dans l'eau chaude, mais sans que la solution cristallise par refroidissement, solubles dans l'alcool absolu, insolubles dans l'éther et le benzène.

Dosage de l'azote. — Matière : 0g,1864 ; Acide sulf. N/4 neutr. : 2cm³,8 ; N pour 100 : 5,26. Calculé pour $C^{13}H^{16}O^3PN$: 5,28.

Ce sel a été identifié avec le benzylhypophosphite d'aniline, non encore décrit, que l'on a préparé par l'action directe de l'acide sur l'aniline et dans lequel on a également dosé l'azote.

Dosage de l'azote. — Matière : 0g,1726 ; Acide sulf. N/4 neutr. : 2cm³,6 ; N pour 100 : 5,27.

---

(1) J. Ville, *Thèse de la Faculte des Sciences de Paris,* Paris, 1890, p. 17.

Ajoutons que dans cette réaction l'isocyanate aurait pu se porter aussi sur la fonction alcool de l'acide oxybenzylhypophosphoreux pour donner par simple addition la phényluréthane correspondante. Nous verrons, en effet, plus loin que, dans les mêmes conditions, c'est-à-dire en solution aqueuse assez étendue, le phénol, l'*o*-nitrophénol fixent très bien l'isocyanate sur leur oxhydrile. En fait, une telle fixation ne se produit pas avec l'acide oxybenzylhypophosphoreux en milieu aqueux; elle ne paraît pas d'une manière générale se produire aisément, car je l'ai essayée sans snccès en milieu éthéré, toluénique et acétonique.

L'*acide dioxybenzylhypophosphoreux*

$$C^6H^5CHOH.POOH.CHOH.C^6H^5,$$

préparé comme le précédent d'après les indications de Ville [1], a été traité de même à la température du bain-marie et en présence de l'eau par de l'isocyanate de phényle, molécule à molécule, à raison de $1^g,19$ d'isocyanate pour $2^g,78$ d'acide avec 50^{cm^3} d'eau. L'odeur d'isocyanate disparaît rapidement et il se précipite de la diphénylurée, qui est recueillie sur le filtre, lavée à l'eau chaude et pesée. On en obtient ainsi $0^g,50$. Le filtrat et les eaux de lavage, évaporés à sec, abandonnent une masse cristalline qui, recristallisée de l'alcool à 80°, se présente en cristaux microscopiques plans, qui sont des prismes hexagonaux réunis en étoiles, fondant à 190° avec décomposition, peu solubles dans l'eau froide, un peu plus solubles dans l'eau chaude. C'est du dioxybenzylhypophosphite d'aniline. Ce sel, non encore décrit, a été identifié avec le produit obtenu directement par l'action de l'acide sur l'aniline, et qui présente les mêmes caractères et la même teneur en azote.

---

(1) VILLE, *loc. cit.*, p. 5.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,3565$; Acide sulf. N/4 neutr. : $3^{cm^3},55$; N pour 100 : 3,48. Calculé pour $C^{20}H^{12}O^4PN$: 3,77.

Notons qu'ici encore l'isocyanate aurait pu porter son action sur l'un ou l'autre ou sur les deux oxhydriles pour donner la mono- ou la diphényluréthane correspondante. En réalité, aucun de ces deux corps n'a jamais pu être saisi ; mais, prévoyant la formation possible d'un tel composé, j'ai essayé de le préparer sous la forme de son éther en faisant agir au bain d'huile à 150°-160° l'isocyanate de phényle sur le dioxybenzylhypophosphite d'éthyle préparé selon les indications de Ville (¹). On obtient ainsi un produit d'addition que l'on purifie de l'alcool à 80 pour 100; il se présente sous la forme de fines aiguilles fondant à 203°.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,3312$; Acide sulf. N/4 neutr. : $4^{cm^3},85$; N pour 100 : 5,12. Calculé pour $C^{30}H^{29}O^6N^2P$: 5,14.

On voit donc que les acides sulfiniques et phosphiniques se comportent comme les acides sulfoniques et les acides minéraux forts.

Voyons maintenant quelle peut être la marche de la réaction. On a démontré plus haut (p. 339) que très vraisemblablement l'isocyanate, en réagissant avec l'eau, donne d'abord de l'aniline qui, dans un deuxième temps, s'ajoute au carbanile restant pour donner la diphénylurée. En présence des acides précédemment étudiés, cette seconde réaction ne se produit plus ou devient secondaire, l'aniline produite étant, au fur et à mesure de sa formation, fixée par l'acide à l'état de sel d'aniline.

Parmi les acides organiques, il en est donc — ce sont les acides sulfonique, sulfinique et phosphiniques — qui se conduisent vis-à-vis de l'isocyanate de phényle comme

(¹) VILLE, *loc. cit.*, p. 14.

les acides minéraux forts, c'est-à-dire qu'ils fournissent le sel d'aniline, tandis que, pour tous les autres acides organiques, étudiés jusqu'à présent, cette réaction aboutit à la formation de l'anilide d'après l'équation

$$CONC^6H^5 + R.CO^2H = R.CONH.C^6H^5 + CO^2.$$

A quoi tient cette différence? Elle est en relation, comme on l'a annoncé plus haut, avec le degré d'ionisation de l'acide dans l'eau. C'est ce que va démontrer la suite de cet exposé, dans laquelle je montre que la réaction change peu à peu de direction, à mesure que l'acide employé est moins fortement ionisé en présence de l'eau.

Acide trichloracétique. — On chauffe au bain-marie, en agitant constamment, 100^{cm^3} d'une solution normale d'acide trichloracétique avec une quantité équimoléculaire ($11^g,9$) d'isocyanate. La réaction commence aussitôt, c'est-à-dire que la masse se trouble, qu'il se dégage de l'acide carbonique et que l'odeur du carbanile disparaît au bout de quelques minutes. On filtre, et le filtrat refroidi et agité laisse cristalliser $6^g,25$ d'un corps qui est du trichloracétate d'aniline à peu près pur. Après une nouvelle cristallisation de l'eau bouillante ce corps fond, en effet, à 144°-145°, et le dosage d'azote donne les résultats que voici :

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,3942$; Acide sulf. N/4 neutr. : $6^{cm^3},1$; N pour 100 : 5,42. Calculé pour $C^2HCl^3O^2NH^2C^6H^5$: 5,46.

Sur le filtre, il reste de la diphénylurée qui est aussi à peu près pure et que l'on caractérise très aisément, notamment par son point de fusion. On en recueille $5^g,15$. On n'a pas trouvé de quantité appréciable de trichloracétanilide.

Le calcul montre que $5^g,15$ de diphénylurée proviennent de la décomposition par l'eau de $5^g,78$ d'isocya-

nate. Le reste de l'isocyanate disponible, soit

$$11,9 - 5,78 = 6^g,12,$$

aurait pu donner $13^g,4$ de trichloracétate d'aniline. On n'en a recueilli en fait que $6^g,25$, mais ce sel est assez soluble dans l'eau et les eaux mères en contenaient encore visiblement de notables quantités. Mais, lorsqu'on a essayé de concentrer davantage ces eaux mères pour les faire cristalliser à nouveau, il s'est dégagé des vapeurs à odeur de chloroforme et de carbylamine, et il s'est produit des décompositions qui ont empêché d'isoler exactement le surplus du sel d'aniline formé. Toutefois, étant donné précisément la solubilité assez grande de ce qui restait ainsi dissous, il est permis d'admettre que ces eaux mères contenaient sous la forme du sel d'aniline le surplus des $6^g,12$ d'isocyanate dont on vient de parler.

Acide dichloracétique. — L'opération a été conduite exactement comme pour l'acide trichloracétique et elle se termine aussi rapidement (en 10 minutes environ). On jette alors sur filtre et l'on épuise un grand nombre de fois par de l'eau bouillante, qui abandonne finalement par refroidissement un total de $2^g,35$ d'un corps présentant la composition et les propriétés que décrit à la dichloracétanilide M. Cech [1]. Ce corps fond à 116°,5 et a donné à l'analyse les résultats que voici :

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,3840$; Acide sulf. N/4 neutr. : $7^{cm^3},48$; N pour 100 : 6,82. Calculé pour $C^2HCl^2O.NHC^6H^5$: 6,86.

Les eaux mères de ce corps, concentrées au bain-marie, abandonnent un corps cristallisé en longs prismes fondant à 125°,5 que l'on purifie par recristallisation dans

(1) CECH, *D. chem. Ges.*, t. X, p. 1265.

l'alcool fort, et que l'on identifie aisément avec le dichloracétate d'aniline. Enfin, sur le filtre restaient 6g,25 d'un produit présentant tous les caractères de la diphénylurée.

La dichloracétanilide étant très peu soluble dans l'eau, on peut admettre que la quantité de ce corps qui s'est formée dans la réaction a été retrouvée à peu près quantitativement. On en peut dire autant de la diphénylurée. Mais, pour les mêmes raisons que celles qui ont été indiquées tout à l'heure à propos du trichloracétate d'aniline, il n'a pas été possible d'isoler tout le sel d'aniline formé.

Théoriquement, on peut calculer, en tenant compte des quantités de diphénylurée et de dichloracétanilide recueillies, que l'isocyanate demeuré disponible a pu former 6g,56 de sel d'aniline.

Acide monochloracétique. — En opérant encore comme avec les deux acides précédents, on a constaté que l'odeur de l'isocyanate a disparu au bout de 10 minutes environ et qu'il s'est produit un abondant précipité de diphénylurée qui se rassemble au fond du ballon en sphérules assez dures. Ce précipité est recueilli sur filtre, trituré, puis épuisé à plusieurs reprises par l'eau bouillante. Après dessiccation, il pèse 8g,05. Les eaux mères concentrées et refroidies abandonnent 0g,80 d'un corps cristallisé en larges aiguilles, fusibles à 133°,5 et présentant la composition et les propriétés de la monochloracétanilide telle qu'elle a été décrite par Meyer (1).

Dosage de l'azote. — Matière : 0g,1853; Acide sulf. N/4 neutr. : $4^{cm^3},32$; N pour 100 : 8,25. Calculé pour $C^2H^2ClONH^2C^6H^5$: 8,26.

Les eaux mères de ces cristaux renferment un sel d'aniline qui ne peut être que le monochloracétate de cette

(1) MEYER, *D. chem. Ges.*, t. VIII, p. 1152.

base, mais qu'on n'a pas cherché à isoler, car il est très soluble dans l'eau, et, quand on concentre trop fortement sa solution aqueuse, celle-ci se décompose en dégageant une odeur d'acide acétique.

En tenant compte des quantités de diphénylurée et de monochloracétanilide recueillies, et que leur faible solubilité permet de séparer presque quantitativement, on peut calculer que l'isocyanate demeuré disponible pour la formation du sel d'aniline a pu fournir environ 3g,78 de ce sel.

Ici encore on voit qu'il se forme de l'anilide, mais il s'en produit très peu. C'est la réaction accessoire de l'isocyanate sur l'eau et la formation de diphénylurée qui passe en première place et qui consomme la majeure partie de l'isocyanate disponible, puisque les 8g,05 de diphénylurée recueillis correspondent à 9g,04 d'isocyanate, tandis que la formation de l'anilide et celle du sel d'aniline n'en ont consommé respectivement que 0g,56 et 2g,4. On reviendra plus loin sur ces résultats.

Acide acétique. — Étudié dans les mêmes conditions, l'acide acétique a réagi de même assez rapidement et a fourni 10g de diphénylurée baignant dans un liquide qui, filtré et concentré, n'a pas précipité de quantité appréciable d'acétanilide, et dans lequel on n'a pu caractériser que de l'acide acétique et de l'aniline. Comme les 10g de diphénylurée formés ont consommé 11g,25 d'isocyanate, on voit qu'il n'en restait que 0g,68 disponibles pour la production du sel d'aniline, et qu'il a pu se former environ 0g,87 de ce sel.

III. — Discussion des résultats. Influence de l'ionisation de l'acide sur la marche de la réaction.

Si nous rapprochons maintenant les résultats qui viennent d'être décrits, nous obtenons le Tableau d'en-

semble que voici et qui montre quels sont les produits de l'action de l'isocyanate de phényle sur les acides précités, lorsqu'on met en présence respectivement un dixième de molécule- gramme de chacun de ces corps.

Les quantités d'anilide et de diphénylurée sont celles qui ont été isolées et pesées. Le poids d'aniline a été calculé d'après la quantité d'isocyanate qui reste disponible quand on a défalqué du poids total mis en œuvre l'isocyanate nécessaire pour produire les quantités d'anilide et de diphénylurée observées. Ce qui a été dit plus haut à diverses reprises (p. 346, 347 et 348) justifie suffisamment ce mode d'évaluation. Les acides sont simplement rangés dans l'ordre où l'on vient de les examiner.

Acide.	Anilide.	Sel d'aniline exprimé en aniline.	Diphénylurée.
Chlorhydrique	»	7,29	2,30
Benzène- sulfonique	»	7,99	1,50
Benzène- sulfinique	»	6,50	3,30
Oxybenzylhypophosphoreux	»	5,40	4,50
Dioxybenzylhypophosphoreux	»	4,88	5,00
Trichloracétique	»	4,76	5,15
Dichloracétique	2,35	2,81	6,25
Monochloracétique	0,80	1,87	8,05
Acétique	»	0,12	10,50

La comparaison de ces résultats devient plus précise et plus commode, quand on les rapporte à 100 parties d'isocyanate.

En rangeant les acides selon les quantités décroissantes d'isocyanate transformées en sel d'aniline, on obtient la série que voici :

Acide.	En solution.	Sur 100 parties d'isocyanate employées on en a retrouvé à l'état de : Anilide.	Aniline.	Diphénylurée.
Benzène-sulfonique	N/2,4	»	91,7	8,3
Chlorhydrique	N	»	84,2	15,8
Benzène-sulfinique	N/10	»	70,6	29,4
Oxybenzylhypophosphoreux	N	»	58,0	42,0
Dioxybenzylhypophosphoreux	N/5	»	53,3	46,7
Trichloracétique	N	»	51,8	48,2
Dichloracétique	N	14,1	30,2	58,4
Monochloracétique	N	4,7	20,0	75,3
Acétique	N	»	5,6	94,4

Ce Tableau montre que lorsqu'on va de l'acide benzène-sulfonique à l'acide acétique la quantité d'aniline formée, qui représente d'abord presque la totalité de l'isocyanate mis en œuvre (jusqu'à 91,7 pour 100), va sans cesse en décroissant (jusqu'à 5,6 pour 100). Et que devient le complément d'isocyanate disponible? Pour deux acides seulement, l'acide dichloracétique et l'acide monochloracétique, une partie de l'isocyanate a passé à l'état d'anilide, et en quantité d'autant plus grande que la quantité de sel d'aniline formée a été plus petite. Mais même pour ces deux acides, où le phénomène a été le plus net, l'anilide n'a représenté que 14,1 et 4,7 pour 100 de l'isocyanate. C'est que la production de l'anilide par l'action de l'isocyanate sur l'acide est considérablement gênée par la présence de l'eau. Ainsi, quand on fait réagir l'isocyanate de phényle sur l'acide acétique glacial en l'absence d'eau, soit en milieu éthéré par exemple, la production de l'acétanilide est presque quantitative. Si l'on fait réagir au contraire 11g,9 d'isocyanate sur une quantité équimoléculaire d'acide acétique, soit 6g, en présence de 1g d'eau, ce qui met l'acide à 14 pour 100 d'eau, ou en présence de 6g d'eau, ce qui met l'acide à

50 pour 100 d'eau, on ne recueille plus respectivement que $1^{g},65$ et $0^{g},65$ d'acétanilide et $8^{g},25$ et $9^{g},75$ de diphénylurée, ce qui fait en centièmes de la quantité d'isocyanate employée :

	Sur 100 d'isocyanate employé on en a retrouvé à l'état de :	
	Anilide.	Diphénylurée.
Acide acétique à 14 pour 100 d'eau...	12,2	84,7
» à 50 pour 100 d'eau...	0,57	98,0

Ainsi, une quantité de 14 pour 100 d'eau seulement a suffi pour rejeter au second plan la production d'anilide et pour rendre absolument prépondérante la réaction accessoire conduisant à la diphénylurée, et une proportion de 50 pour 100 d'eau a annihilé à peu près entièrement la formation d'anilide, ne laissant plus guère subsister que la réaction vers la diphénylurée.

Cette production d'anilide n'a été observée que pour les deux acides mono- et dichloracétique et enfin pour l'acide acétique lorsque la quantité d'eau en présence avait été suffisamment diminuée, comme dans les deux expériences ci-dessus. C'est cette gêne ainsi apportée par l'eau à la production de l'anilide qui fait que l'isocyanate ne se partage pas en quantités complémentaires entre les deux réactions étudiées, la formation du sel d'aniline et la formation de l'anilide, mais entre trois corps, l'aniline, l'anilide et la diphénylurée. Pour cette raison, la marche du phénomène n'est traduite nettement que par les nombres de la colonne de l'aniline.

Or, nous voyons ici que l'ordre dans lequel se trouvent rangés ces acides dans le Tableau de la page 350, de même que celui des quantités décroissantes d'aniline formées, est aussi très sensiblement celui de l'ionisation décroissante de ces acides en solution aqueuse. On sait, en effet, que

le degré variable de cette ionisation peut être mesuré soit par la conductibilité électrique, soit par l'affinité des acides considérés, cette dernière étant évaluée d'après l'influence exercée par l'acide sur la vitesse de saponification d'un éther, l'acétate de méthyle, ou sur la vitesse d'inversion d'un saccharose (sucre de canne).

Le Tableau suivant permet de faire la comparaison de toutes ces grandeurs qui sont toutes ramenées à la même unité, qui est chaque fois le résultat fourni par l'acide chlorhydrique et qui a été posé arbitrairement égal à 100. Dans la première colonne figurent les poids d'aniline obtenus dans la réaction de l'acide sur l'isocyanate de phényle, dans la seconde les conductibilités électriques, dans la troisième les vitesses de décomposition de l'acétate de méthyle, dans la quatrième les vitesses d'inversion du sucre de canne. Les données des trois dernières colonnes sont empruntées à l'article *Dissociation* de M. Guye du deuxième supplément du *Dictionnaire* de Wurtz, sauf les conductibilités électriques des acides oxybenzyl- et dioxybenzylhypophosphoreux, que j'ai déterminées moi-même avec l'appareil de Kohlrausch [1].

---

[1] Ces déterminations ont été faites à l'Institut de Physique de la Faculté des Sciences de Lille. Je suis heureux de remercier ici M. Damien, directeur de cet Institut, du bienveillant accueil que j'ai reçu de lui.

	Quantité d'aniline obtenue avec l'isocyanate.	Conductibilité électrique.	Vitesse de décomposition de l'acétate de méthyle.	Vitesse d'inversion du sucre de canne.
Benzène-sulfonique	108,9	74,8	99	104
Chlorhydrique	100	100	100	100
Benzène-sulfinique	83,8	62,3	»	»
Oxybenzylhypophosphoreux	69,9	[66,2]	»	»
Dioxybenzylhypophosphoreux	63,3	[62,7]	»	»
Trichloracétique	61,5	63,2	68,2	75,4
Dichloracétique	35,9	25,3	23,0	27,1
Monochloracétique	23,7	4,9	4,3	4,9
Acétique	6,6	1,4	0,3	0,4

On voit que les nombres réunis dans ces quatre colonnes classent les acides en question sensiblement dans le même ordre, les acides qui donnent beaucoup d'aniline avec l'isocyanate de phényle étant aussi ceux que leur forte affinité et leur conductibilité électrique élevée classent comme étant le plus fortement ionisés. Sans doute les résultats réunis dans la colonne « Aniline » ne concordent souvent qu'assez grossièrement avec ceux des autres colonnes, mais la concordance est suffisante pour montrer quelle est la loi qui gouverne le phénomène.

Influence d'un solvant non ionisant. — Les conclusions auxquelles on vient d'aboutir touchant l'influence de l'ionisation sur la direction que prend la réaction ont été vérifiées en opérant en milieu toluénique, c'est-à-dire dans un solvant non ionisant, et en opérant sur deux acides, l'acide acétique et l'acide trichloracétique, dont on a vu qu'en milieu aqueux ils se comportent avec l'isocyanate d'une manière très différente. En milieu toluénique, ces différences disparaissent; au lieu de donner, le premier très peu d'aniline et le second beaucoup, ils

donnent l'un et l'autre de l'anilide correspondante, sans trace d'aniline.

Dans deux ballons adaptés à un réfrigérant ascendant on chauffe à douce ébullition pendant 1 heure 30 minutes respectivement $\frac{1}{20}$ de molécule d'acide acétique et d'acide trichloracétique avec leur quantité équimoléculaire d'isocyanate et quelques fragments de pierre ponce. Au bout de ce temps, le dégagement d'acide carbonique dû à la réaction

$$CONC^6H^5 + CH^3.COOH = CH^3.CONHC^6H^5 + CO^2$$

a cessé. Une partie de ce dégagement est due aussi à la production d'un peu de diphénylurée résultant de l'action de l'isocyanate sur une petite quantité d'eau apportée par les deux acides, qui n'étaient ni l'un ni l'autre entièrement anhydres; mais la démonstration obtenue n'en est que plus probante.

Avec l'acide acétique, il s'est déposé, après un refroidissement de 12 heures, un amas de cristaux qu'un traitement par le mélange à parties égales d'éther et d'éther de pétrole a séparé en une fraction insoluble, constituée par une petite quantité de diphénylurée et en une partie soluble que le véhicule abandonne en cristaux tabulaires fondant à 110°-112°, que n'accompagne aucune trace d'aniline. Les eaux mères toluéniques évaporées dans le vide ont abandonné aussi un résidu dans lequel on n'a pu caractériser aucune trace d'aniline et qui était formé aussi par un mélange de diphénylurée, accompagnée des mêmes cristaux tabulaires fusibles à 112°. Ces cristaux ont été aisément identifiés avec de l'acétanilide. La quantité de diphénylurée formée correspondait à environ 50 pour 100 de l'isocyanate mis en œuvre.

Avec l'acide trichloracétique, la réaction a été plus énergique. Il ne s'est formé que des traces de diphénylurée et presque tout l'isocyanate a passé à l'état de tri-

chloracétanilide dont le rendement a été presque théorique. Recristallisé deux fois de l'alcool à 45 pour 100, ce corps fondait à 94°.

Dans aucune de ces deux opérations on n'a pu déceler une trace d'aniline, même avec la réaction si extraordinairement sensible du naphtol β.

Ces résultats achèvent de montrer que c'est bien l'ionisation et le degré de cette ionisation qui déterminent la direction que prend la réaction et dont dépend la quantité relative des divers produits entre lesquels se partage l'isocyanate employé.

Montrons maintenant qu'une intéressante confirmation de ces conclusions nous est fournie par l'étude d'une autre réaction de l'isocyanate, à savoir son action sur les phénols avec production des phényluréthanes correspondantes.

IV. — Action de l'isocyanate de phényle en présence de l'eau sur le phénol et quelques produits substitués du phénol.

Dès ses premières recherches sur l'isocyanate de phényle, A.-W. Hoffmann [1] a montré que ce corps se combine avec les alcools gras ou aromatiques pour donner par simple addition les phényluréthanes ou phénylcarbamates de ces alcools, et cette réaction a été étendue aux phénols par son élève H. Lloyd Snape [1]. Avec le phénol par exemple, la réaction est la suivante :

$$C^6H^5.OH + CONC^6H^5 = C^6H^5O.CONHC^6H^5.$$

Nous aurons l'occasion de revenir sur cette réaction dans un autre Chapitre de ce travail et de montrer quel artifice opératoire peut la rendre plus aisée, quand on

---

(1) A.-W. Hoffmann, *Liebig's Annalen*, t. LXXIV, p. 16; *D. ch. G.*, t. IV, p. 249. — H. Lloyd Snape, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 2428.

opère avec les phénols nitrés, qui ne se combinent à l'isocyanate qu'avec une difficulté croissante à mesure que le caractère acide du phénol est plus accentué. Bien entendu, dans ces réactions on opère sur des produits aussi secs qu'il est possible, afin d'éviter la production accessoire de diphénylurée. Je me suis proposé, au contraire, d'étudier cette réaction *en présence de l'eau,* afin de voir là aussi l'influence de l'ionisation de ces phénols sur la réaction.

J'ai opéré sur le phénol, l'*o*-nitrophénol, le 1-2-4-dinitrophénol, l'acide picrique et le tribromophénol-2-4-6. On a fait réagir chaque fois l'isocyanate sur la solution aqueuse du phénol, tous deux étant pris en quantités moléculaires. Le mélange était agité fréquemment.

Phénol. — On a chauffé au bain-marie $1^g,21$ de phénol, $1^g,6$ d'isocyanate et 50^{cm^3} d'eau. La masse se trouble rapidement et l'odeur d'isocyanate disparaît après quelques minutes. On filtre et l'on recueille ainsi $1^g,60$ d'un produit blanc que l'on épuise par un mélange à parties égales d'éther et d'éther de pétrole.

Ce véhicule laisse insoluble 0,65 de diphénylurée et abandonne, d'autre part, par évaporation des cristaux en aiguilles fondant à 125° et présentant la composition et les propriétés de la phényluréthane du phénol (phénylcarbamate de phényle) décrite par A.-W. Hoffmann.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,1759$; Acide sulf. N/4 neutr. : $3^{cm^3},45$; N pour 100 : 6,86. Calculé pour $C^6H^5O.CONHC^6H^5$: 6,57.

Orthonitrophénol. — On a chauffé au bain-marie $5^g,60$ d'*o*-nitrophénol avec $4^g,80$ d'isocyanate et 100^{cm^3} d'eau. La réaction est très rapide et l'odeur d'isocyanate disparaît en quelques minutes. On filtre alors à chaud et il reste sur le filtre un produit visqueux assez abondant, qui se prend

peu à peu en une masse très dure. En épuisant cette masse par de l'éther on sépare d'une part $2^g,55$ d'un corps peu soluble dans ce véhicule et qui est de la diphénylurée, tandis que d'autre part l'éther, chassé par évaporation lente, abandonne sur les bords de la capsule un anneau de cristaux, qui fondent à 45° et présentent les propriétés de l'*o*-nitrophénol, et dans le fond un amas de cristaux dont le point de fusion, après deux recristallisations dans le benzène, se fixe à 107°. Ce corps est la phényluréthane de l'*o*-nitrophénol.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,2367$, $0^g,2526$; Acide sulfur. N/4 neutr. : $7^{cm^3},24$, $7^{cm^3},75$; N pour 100 : 10,70, 10,73. Calculé pour $NO^2C^6H^4O.CONHC^6H^5$: 10,85.

Ces dosages d'azote ont été faits par la méthode de Kjeldahl modifiée pour les corps nitrés d'après Dafert [1] et qui consiste à opérer la destruction sulfurique de la substance en présence du zinc. Je m'étais assuré de l'exactitude parfaite de cette méthode en faisant dans une prise d'acide picrique un dosage qui a donné 18,20 d'azote, la théorie étant de 18,34. C'est cette méthode que j'ai employée pour tous les dérivés nitrés cités dans ce Chapitre.

Je dois ajouter ici qu'avant d'épuiser par l'éther, ainsi que je viens de le dire, la masse dure obtenue dans cette réaction et qui contient donc la phényluréthane de l'*o*-nitrophénol, j'avais essayé de la traiter par de l'eau chaude, pensant pouvoir éliminer ainsi le nitrophénol non attaqué qu'elle pouvait contenir; mais il s'est dégagé aussitôt une forte odeur d'isocyanate, tenant à ce fait que l'eau bouillante décompose la phényluréthane et en sépare à nouveau l'isocyanate. La phényluréthane du phénol ne présente pas ce phénomène ; elle est donc plus stable que la phé-

(1) DAFERT, *Landwirthschaftliche Versuchsstationen*, t. XXXIV, p. 311.

nyluréthane du nitrophénol, dans laquelle le caractère déjà fortement acide de l'oxhydrile phénolique rend moins solide la fixation du carbanile. On va voir qu'avec l'acide picrique, où cette acidité de l'oxhydrile est plus accentuée encore, il ne se forme plus du tout d'uréthane et que c'est le sel d'aniline que l'on voit apparaître.

Dinitrophénol-2-4. — On a chauffé au bain-marie $1^g,84$ de dinitrophénol avec $1^g,20$ d'isocyanate et 200^{cm^3} d'eau. Lorsque l'odeur d'isocyanate a disparu, ce qui a lieu en quelques minutes, on filtre et le filtrat concentré à 100^{cm^3} environ abandonne par refroidissement $0^g,30$ d'un produit cristallisé en paillettes et fondant à 112°. C'est du dinitrophénol resté inattaqué. La partie solide demeurée sur le filtre pèse à l'état sec $1^g,40$. Traitée par le mélange d'éther et d'éther de pétrole, elle se partage, une partie insoluble dans ce véhicule pesant $0^g,45$ et qui présente les caractères de la diphénylurée, et une partie soluble que l'évaporation du véhicule abandonne sous la forme d'une masse cristalline et qui redissoute à chaud dans l'alcool à 95° se séparait par refroidissement en petits prismes fondant à 115°. Ce corps présente la composition du dinitrophénate d'aniline.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,2200$; Acide sulf. N/4 neutr. : $9^{cm^3},4$; N pour 100 : 14,93. Calculé pour $C^6H^3(NO^2)^2.OH.NH^2C^6H^5$: 15,16.

On a identifié ce corps avec le sel d'aniline en traitant directement l'aniline par du dinitrophénol en quantités équimoléculaires, en présence d'un peu d'éther. Le produit obtenu lavé avec un peu d'éther de pétrole et recristallisé de l'alcool à 95° est en prismes fondant à 115°. Un dosage d'azote donne les résultats suivants :

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,2962$; Acide sulf. N/4 neutr. : $12^{cm^3},55$; N pour 100 : 14,83.

On voit donc qu'ici ce n'est plus l'uréthane qui se produit, mais le dinitrophénate d'aniline; 58g,3 pour 100 d'isocyanate avait pris ce chemin et 41,70 pour 100 ont servi à faire de la diphénylurée.

Acide picrique. — On a chauffé au bain-marie 3g,45 de trinitrophénol, 2g,05 d'isocyanate de phényle (la quantité équimoléculaire eût été de 1g,80) et 100cm³ d'eau. Après que l'odeur de l'isocyanate a disparu, on filtre la liqueur encore chaude, laquelle laisse sur le filtre 0,32 de diphénylurée. Le filtrat abandonne 3g,40 d'un corps bien cristallisé qui est du picrate d'aniline. On le purifie en le faisant recristalliser dans de l'alcool à 95° et on l'identifie avec le sel préparé directement par l'action de l'acide picrique sur l'aniline. De part et d'autre on observe notamment que le corps commence à se décomposer vers 165° pour noircir complètement vers 175°-180°.

Si l'on remarque que l'excès d'isocyanate employé (0g,25) a donné environ 0g,20 de diphénylurée, qui sont à déduire des 0g,32 recueillis, on voit que la quantité d'isocyanate qui a passé à l'état de sel d'aniline est énorme (92,8 pour 100). Ici la forte acidité de l'acide picrique ne laisse donc plus subsister pour ainsi dire qu'une seule réaction.

Tribromophénol. — On n'a fait ici qu'un essai qualitatif, afin de voir quelle direction prenait la réaction, car la faible solubilité du tribromophénol dans l'eau, même à la température du bain-marie, aurait enlevé toute précision à un essai quantitatif. On s'est donc contenté de faire réagir l'isocyanate de phényle en excès sur le tribromophénol en présence de l'eau à la température du bain-marie. En quelques minutes il s'est rassemblé au fond du ballon une masse dure, que l'on a séchée, pulvérisée, puis épuisée par le mélange à parties égales d'éther et d'éther de pétrole. Le produit d'évaporation du filtrat est alors traité à plusieurs reprises par de l'alcool à 45°, pour enlever

le tribromophénol n'ayant pas réagi, puis traité de nouveau par le mélange des deux éthers. Le filtrat abandonne cette fois de beaux cristaux en aiguilles que l'on obtient tout à fait purs par une cristallisation de l'alcool à 95 pour 100. Le produit obtenu fond à 168° et présente la composition de la phényluréthane du tribromophénol.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,3365$; Acide sulf. N/4 neutr.: $2^{cm^3},95$; N pour 100 : 3,07. Calculé pour $C^6H^2Br^3O.CONHC^6H^5$: 3,11.

Combustion. — Matière : $0^g,2924$; Acide carbonique : $0^g,3735$; Eau : $0^g,0480$; C pour 100 : 34,81; H pour 100 : 1,82. Calculé pour $C^6H^2Br^3O.CONHC^6H^5$: C pour 100 : 34,66; H pour 100 : 1,77.

Si l'on résume maintenant les résultats des expériences qui précèdent en rapportant, comme pour le Tableau de la page 350, les poids des produits obtenus à la quantité totale d'isocyanate mise en œuvre, on obtient l'ensemble que voici :

		Sur 100 d'isocyanate on en a retrouvé à l'état de :		
Substances.	Dilution.	Phényl-uréthane.	Sel d'aniline.	Diphé-nylurée.
Phénol.........	N/ 4	44,4	»	55,6
o-nitrophénol...	N/25	40,8	»	59,2
Dinitrophénol...	N/20	»	58,3	41,6
Acide picrique..	N/ 6,5	»	92,8	7,2

Il est assurément regrettable que les mêmes dilutions n'aient pas pu être maintenues partout. Mais la faible solubilité des dinitrophénols et de l'acide picrique m'aurait obligé à employer aussi l'*o*-nitrophénol et le phénol en solution très étendue. Or dans ces conditions la production de la phényluréthane devient pour ainsi dire nulle et la réaction accessoire de l'isocyanate sur l'eau, c'est-à-dire la formation de diphénylurée, tout à fait prépondérante. J'ai donc préféré prendre pour le phénol et l'*o*-nitrophénol des solutions un peu plus concentrées.

En dépit de cette difficulté la signification de ce Tableau reste très nette. Pour le phénol et l'*o*-nitrophénol, dont le caractère acide est peu prononcé, l'uréthane se forme encore en quantité importante; pour le dinitrophénol et l'acide picrique, dont l'accumulation des groupes nitrés a fait des corps très acides, c'est le sel d'aniline qui remplace l'uréthane.

La comparaison des conductibilités électriques classe ces quatre corps dans le même ordre, ainsi que le montre le Tableau ci-après :

	Conductibilités moléculaires.			
Dilution.	Phénol [1].	*o*-nitro-phénol [2].	*o*-*p*-dinitro-phénol [3].	Acide picrique [4].
128....	0,26	0,87	»	78,3
256....	0,43	0,99	10,95	79,7
512. ..	»	1,22	14,50	80,2
1024. ..	»	»	19,35	80,4

On voit donc qu'à la dilution 256, les conductibilités relatives sont :

Phénol..........	1	Dinitrophénol....	25
o-nitrophénol....	2,3	Acide picrique...	185

c'est-à-dire que les deux premiers se séparent nettement des deux derniers par leur faible ionisation.

Le tribromophénol vient confirmer cette constatation : on a vu qu'il s'éloigne du trinitrophénol en ce qu'il donne encore l'uréthane et non le sel d'aniline. Corrélativement, on constate que l'introduction du brome dans un composé élève moins la conductibilité que l'introduction de NO^2.

---

(1) HANTZSCH, *D. chem. Ges.*, t. XXXII, p. 3066.
(2) OSTWALD, *Journal f. prakt. Ch.*, 2e série, t. XXXII, p. 353.
(3) *Ibid.*, p. 354.
(4) *Ibid.*, p. 354.

La faible solubilité du tribromophénol ne m'a pas, à la vérité, permis de comparer sa conductibilité à celle du trinitrophénol, mais cette mesure a été faite sur les acides *o*-bromobenzoïque et *o*-nitrobenzoïque comparés à l'acide benzoïque (¹) :

	$K \times 10^2$.	En valeur relative.
Acide benzoïque.............	0,006	1
» *o*-bromobenzoïque.....	0,145	24
» *o*-nitrobenzoïque......	0,616	103

Le phénomène est donc très net ; le sel d'aniline remplace la phényluréthane là où l'on a affaire à un phénol que l'eau ionise fortement.

CHAPITRE II.

Action de la diphénylurée sur quelques anhydrides dérivés de l'acide tartrique.

Cette action de la diphénylurée sur les anhydrides représente, comme l'a montré M. Haller, le second temps de l'action de l'isocyanate de phényle sur un certain nombre d'acides bibasiques, en sorte que l'étude de cette réaction constitue en réalité un Chapitre de l'histoire chimique du carbanile.

En effet, en faisant réagir l'isocyanate de phényle sur l'acide camphorique, à une température ne dépassant pas 150°, M. Haller (²) a obtenu d'abord l'anhydride cam-

---

(¹) OSTWALD, *Abrégé de Chimie générale*, p. 440.
(²) HALLER, *Comptes rendus*, t. CXIV, 1892, p. 1326.

phorique et la diphénylurée :

a. $$\underbrace{C^8H^{14}\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{Acide camphorique.}} + \underbrace{2\,CONC^6H^5}_{\text{Carbanile.}}$$

$$= \underbrace{C^8H^{14}\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O}_{\text{Anhydride camphorique.}} + \underbrace{CO\begin{cases}NHC^6H^5\\NHC^6H^5\end{cases}}_{\text{Diphénylurée.}} + CO^2.$$

Si l'on élève la température jusqu'à 200°, il se forme de la diphénylcamphoramide symétrique ou dianilide camphorique :

b. $$C^8H^{14}\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O + CO\begin{cases}NHC^6H^5\\NHC^6H^5\end{cases}$$

$$= \underbrace{C^8H^{14}\begin{cases}CONHC^6H^5\\CONHC^6H^5\end{cases}}_{\text{Dianilide camphorique.}} + CO^2.$$

Enfin vers 200°-220° il distille de l'aniline, et il se forme de la phénylcamphorimide :

c. $$C^8H^{14}\begin{cases}CONHC^6H^5\\CONHC^6H^5\end{cases} = \underbrace{C^8H^{14}\begin{cases}CO\\CO\end{cases}NC^6H^5}_{\text{Phénylcamphorimide.}} + C^6H^5.NH^2.$$

Avec les acides succinique et phtalique, M. Haller a obtenu de même les anhydrides, puis d'emblée la phénylsuccinimide et la phénylphtalimide :

a. $$\underbrace{C^2H^4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{Ac. succinique.}} + 2\,CONC^6H^5$$

$$= C^2H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O + CO\begin{cases}NHC^6H^5\\NHC^6H^5\end{cases} + CO^2,$$

et

b. $$C^2H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + CO\langle{}^{NH\,C^6H^5}_{NH\,C^6H^5}$$

$$= C^2H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N\,C^6H^5 + NH^2C^6H^5 + CO^2.$$

Phénylsuccinimide.

Je me suis proposé d'étudier cette réaction sur quelques anhydrides dérivés de l'acide tartrique. Ces anhydrides sont les suivants : *anhydride diacétyltartrique, diphénylacétyltartrique, diisobutyryltartrique, dibenzoyltartrique, dicinnamyltartrique.*

Tous ces corps m'ont donné régulièrement l'imide correspondante, c'est-à-dire que la réaction a donc été la suivante :

$$\begin{matrix} RCOOCH - CO \\ | \\ RCOOCH - CO \end{matrix}\rangle O + CO\langle{}^{NH\,C^6H^5}_{NH\,C^6H^5}$$

$$= \begin{matrix} RCOOCH - CO \\ | \\ RCOOCH - CO \end{matrix}\rangle N\,C^6H^5 + NH^2C^6H^5 + CO^2,$$

et qu'elle m'a donné la série d'imides que voici :

Diacétylphényltartrimide,
Diphénylacétylphényltartrimide,
Diisobutyrylphényltartrimide,
Dibenzoylphényltartrimide,
Dicinnamylphényltartrimide.

DIACÉTYLPHÉNYLTARTRIMIDE

$$\begin{matrix} CH^3COOCH - CO \\ | \\ CH^3COOCH - CO \end{matrix}\rangle N.C^6H^5 = C^{14}H^{13}O^6N.$$

— L'anhydride diacétyltartrique a été décrit par Pilz, Perkin, Pictet (¹). Je l'ai préparée d'après Perkin (²), en

(¹) PICTET, *Arch. Sc. phys. et nat.*, 3ᵉ série, t. VII, 1882, p. 86.
(²) PERKIN, *Journal of the chem. Soc.*, t. V, p. 138.

chauffant au réfrigérant ascendant 1^{mol} d'acide tartrique et 3^{mol},5 de chlorure d'acétyle. Le bain-marie doit être maintenu à une forte ébullition. Au bout de 4 heures de chauffe on constate que par refroidissement le contenu du ballon se prend en masse par suite de la cristallisation de l'anhydride formé. Pour les premières opérations avec la diphénylurée, l'anhydride avait été au préalable recristallisé du benzène, puis on a constaté que cette purification était superflue et l'on a ajouté directement la quantité calculée de diphénylurée au produit brut contenu dans le ballon. On a ainsi l'avantage d'éviter toute manipulation avec l'anhydride.

La réaction entre la diphénylurée et l'anhydride a lieu vers 135°. On remplace donc le bain-marie par un bain d'huile et le réfrigérant ascendant par un simple tube de verre, et l'on chauffe pendant 45 minutes à 135°. Au bout de ce temps la réaction est terminée, tout dégagement d'acide carbonique a cessé et l'on aperçoit dans le tube de petites gouttelettes huileuses, qui dissoutes dans de l'eau chlorhydrique donnent les réactions de l'aniline. On ajoute alors au produit de la réaction un à deux volumes de benzène et l'on filtre. Sur le filtre il reste une masse blanche que l'on caractérise aisément comme étant de la diphénylurée d'après son point de fusion et l'odeur de carbanile qu'elle dégage à la calcination. Quant au filtrat benzénique il abandonne, lorsqu'on l'additionne d'un peu d'alcool, de beaux cristaux fondant à 124°; une nouvelle addition d'alcool donne encore une précipitation, mais les cristaux sont moins purs. Recristallisé plusieurs fois de l'alcool à 80°, ce corps est en jolis cristaux de forme aiguillée et il présente la composition de la diacétylphényltartrimide.

Dosage de l'azote. — Matière : 0^{g},2272, 0^{g},2560; Acide sulfur. N/4 neutr. : 3$^{cm^3}$,15, 3$^{cm^3}$,35; N pour 100 : 4,85, 4,85. Calculé pour $C^{14}H^{13}O^{6}N$: 4,81.

Combustion. — Matière : $0^g,1898$; Acide carbonique : $0^g,4015$; Eau : $0^g,0764$; C pour 100 : 57,68 ; H pour 100 : 4,47. Calculé pour $C^{14}H^{13}O^6N$: C pour 100 : 57,73 ; H pour 100 : 4,43.

Pouvoir rotatoire.

Solution dans l'acétone :

$l = 2, \quad c = 1^g,086, \quad \alpha = +1^\circ 58', \quad (\alpha)_D = +90^\circ,53.$

DIPHÉNYLACÉTYLPHÉNYLTARTRIMIDE

$$\begin{matrix} C^6H^5CH^2COO.CH.CO \\ | \\ C^6H^5CH^2COO.CH.CO \end{matrix} \Big> NC^6H^5 = C^{26}H^{21}O^6N.$$

— On obtient facilement l'anhydride diphénylacétyltartrique d'après Freundler (¹) en chauffant à feu nu au réfrigérant ascendant l'acide tartrique sec (1^{mol}) et le chlorure de phénylacétyle (3^{mol}). Aussitôt que l'acide tartrique est dissous on dilue par un peu de chloroforme et l'on filtre ; il se dépose par refroidissement des cristaux tabulaires qui, après une deuxième cristallisation du chloroforme, fondent à 117°,5, point de fusion indiqué par Freundler.

Cet anhydride est chauffé molécule à molécule avec de la diphénylurée. La réaction a lieu à 145°-150° et dure environ 45 minutes. On épuise la masse par l'alcool fort à chaud et l'on obtient par refroidissement des cristaux qui, après recristallisation de l'alcool à 95°, se présentent sous la forme d'aiguilles soyeuses donnant à l'essorage sur le filtre un feutre très léger et fondant à 112°. Pour obtenir un corps bien pur il ne faut pas chercher à faire des solutions chaudes trop concentrées, car alors il faut chauffer plus longtemps et l'on obtient des eaux mères colorées. Le

(¹) FREUNDLER, *Thèse de la Faculté des Sciences de Paris*, 1894, p. 52.

rendement a été le suivant : en partant de 4^g d'anhydride diphénylacétyltartrique et de $2^g,15$ de diphénylurée, et en traitant le produit de la réaction par l'alcool fort et à chaud, il se dépose par refroidissement $2^g,20$ de diphénylacétylphényltartrimide. Cette imide est très soluble à froid dans l'acétone, le benzène, le chloroforme.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,3145$, $0^g,3092$; Acide sulfur. N/4 neutr. : $2^{cm^3},825$, $2^{cm^3},75$; N pour 100 : 3,14, 3,11. Calculé pour $C^{26}H^{21}O^6N$: 3,16.

Combustion. — Matière : $0^g,1990$; Acide carbonique : $0^g,5133$; Eau : $0^g,0860$; C pour 100 : 70,34; H pour 100 : 4,80. Calculé pour $C^{26}H^{21}O^6N$: C pour 100 : 70,40; H pour 100 : 4,74.

Pouvoir rotatoire.

Solution dans l'acétone :

$$l = 2, \quad c = 1,0920, \quad \alpha = +1^\circ 46', \quad (\alpha)_D = +80^\circ,88.$$

DIISOBUTYRYLPHÉNYLTARTRIMIDE

$$\begin{matrix}(CH^3)^2CH.CO.O.CH.CO \\ \vert \\ (CH^3)^2CH.CO.O.CH.CO\end{matrix}\!\!>\!N\,C^6H^5 = C^{18}H^{21}O^6N.$$

— L'anhydride diisobutyryltartrique a été préparé en chauffant au bain-marie bouillant l'acide tartrique (1^{mol}) et le chlorure d'isobutyryle (3^{mol}); au bout de quelques heures l'acide tartrique est dissous et il se fait par refroidissement une prise en masse (1).

Chauffé avec la diphénylurée molécule à molécule, cet anhydride entre en réaction à 130°-133°. La masse se ramollit et il se forme dans le col du ballon un sublimé formé de longues aiguilles, représentant l'anhydride. Dès que le dégagement d'acide est terminé, on cesse la chauffe. La masse est liquide, mais devient solide et pulvérisable

(1) FREUNDLER, *op. cit.*, p. 50.

par refroidissement. Le produit solide est traité par le mélange à parties égales d'éther et d'éther de pétrole, qui laisse insoluble de la diphénylurée et qui abandonne par évaporation une huile. Cette huile est dissoute dans l'alcool fort, on y ajoute de l'eau jusqu'à léger trouble et l'on abandonne. Au bout d'un moment on voit apparaître de belles aiguilles, mais le rendement est assez faible. On purifie finalement par recristallisation de l'alcool à 45° et l'on obtient ainsi un corps fondant à 96°-97° qui est la diisobutyrylphényltartrimide.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,2546$; Acide sulf. N/4 neutr. : $2^{cm^3},95$; N pour 100 : 4,05. Calculé pour $C^{18}H^{21}O^6N$: 4,03,

Combustion. — Matière : $0^g,1520$; Acide carbonique : $0^g,3470$; Eau : $0^g,0827$; C pour 100 : 62,25; H pour 100 : 6,04. Calculé pour $C^{18}H^{21}O^6N$: C pour 100 : 62,24; H pour 100 : 6,05.

Pouvoir rotatoire.

Solution dans l'acétone :

$l = 2$, $c = 1,0500$, $\alpha = +1^\circ 16'$, $(\alpha)_D = +60^\circ,31$.

Dibenzoylphényltartrimide

$$\begin{array}{l} C^6H^5COO.CH - CO \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ C^6H^5COO.CH - CO \end{array} \!\!\!> N.C^6H^5 = C^{24}H^{17}O^6N.$$

— L'anhydride dibenzoyltartrique décrit par A. Pictet (¹) est un corps très hygroscopique, fondant à 174°. On l'obtient aisément en chauffant au bain d'huile vers 135°-140° le mélange d'acide tartrique (1^{mol}) et de chlorure de benzoyle (3^{mol}).

Cet anhydride dibenzoyltartrique, additionné de diphénylurée en proportions équimoléculaires, a été chauffé au bain d'huile à 160°-162° pendant 30 minutes. On constate

(¹) A. Pictet, *Arch. Sc. phys. nat.*, 3ᵉ série, t. VII, 1882, p. 86.

le dégagement d'acide carbonique, et, la réaction terminée, on trouve dans le col du ballon un enchevêtrement de longues aiguilles que l'on caractérise comme étant de l'acide benzoïque. L'odeur d'isocyanate est encore prononcée. Au fond du ballon se trouve une masse brune devenant dure par refroidissement. Pour la purifier on l'additionne d'une petite quantité d'éther, on chauffe un instant, on laisse refroidir, puis on décante l'éther qui s'est chargé d'impuretés colorées, et ce traitement est répété plusieurs fois. Finalement on ajoute un plus grand volume d'éther qui dissout toute la masse et qui, filtré et abandonné à l'évaporation spontanée, laisse déposer des cristaux assez purs que l'on fait enfin recristalliser de l'alcool. On obtient ainsi un produit en aiguilles fondant à 173° qui est la dibenzoylphényltartrimide cherchée.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,3111$, $0^g,3362$; Acide sulfur. N/4 neutr. : $3^{cm^3},1$, $3^{cm^3},25$; N pour 100 : 3,48, 3,48. Calculé pour $C^{24}H^{17}O^6N$: 3,37.

Combustion. — Matière : $0^g,1826$, $0^g,2618$; Acide carbonique : $0^g,4663$, $0^g,6678$; Eau : $0^g,0734$, $0^g,0996$; C pour 100 : 69,63, 69,56; H pour 100 : 4,466, 4,227. Calculé pour $C^{24}H^{17}O^6N$: C pour 100 : 69,40; H pour 100 : 4,10.

Pouvoir rotatoire.

Solution dans le benzène :

$$l = 2, \qquad c = 0,5426, \qquad a = +1°34',5, \qquad (\alpha)_D = +144°,8.$$

DICINNAMYLPHÉNYLTARTRIMIDE

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^5.CH = CH.COOCH.CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5.CH = CH.COOCH.CO \end{array}\right\rangle N.C^6H^5 = C^{28}H^{21}O^6N.$$

— L'anhydride dicinnamyltartrique s'obtient en chauffant à feu nu et au refrigérant ascendant le chlorure de cinnamyle (3^{mol}) et l'acide tartrique (1^{mol}). On cesse de

chauffer aussitôt que la dissolution est complète, et la masse obtenue par refroidissement peut être aisément recristallisée du benzène. Ce corps a été décrit par Freundler [1].

Cet anhydride et la diphénylurée sont chauffés au bain d'huile vers 150°-158°; la réaction dure 1 heure et la masse obtenue est grisâtre. On la lave avec du benzène d'abord à froid, puis à chaud; on la traite ensuite à chaud par l'alcool à 95°, qui par refroidissement abandonne un corps cristallisé en fines aiguilles, fondant à 202°. Plusieurs cristallisations ne déplacent plus ce point de fusion. Ce corps est peu soluble à froid dans l'alcool, le chloroforme, le benzène, très soluble dans l'acétone. La solubilité est augmentée à chaud pour l'alcool, mais elle est peu modifiée pour le chloroforme et le benzène. La composition de ce corps est celle de la dicinnamylphényltartrimide cherchée.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,1862$; Acide sulf. N/4 neutr.: $1^{cm^3},6$; N pour 100 : 3,007. Calculé pour $C^{28}H^{21}O^6N$: 2,99.

Combustion. — Matière : $0^g,1361$; Acide carbonique : $0^g,3587$; Eau : $0^g,0575$; C pour 100 : 71,87; H pour 100 : 4,68. Calculé pour $C^{28}H^{21}O^6N$: C pour 100 : 71,94; H pour 100 : 4,496.

Pouvoir rotatoire.

Solution dans l'acétone :

$$l = 2, \quad c = 0,9880, \quad \alpha = -2°52', \quad (\alpha)_D = -145°,1.$$

Il est intéressant de rapprocher les uns des autres les pouvoirs rotatoires des divers corps décrits dans ce Chapitre et de les comparer avec ceux des anhydrides tartriques qui ont servi de point de départ. Le Tableau suivant permettra de faire ce rapprochement. J'y ai introduit

(1) FREUNDLER, *op. cit.*, p. 54.

aussi la phényltartrimide ou tartranile dont les imides ci-dessus sont des produits de substitution acylés. On compare donc les pouvoirs rotatoires de deux séries de corps répondant respectivement à la formule générale

$$\begin{matrix} RCOOCHCO \\ | \\ RCOOCHCO \end{matrix} \Big\rangle NC^6H^5, \qquad \begin{matrix} RCOOCH-CO \\ | \\ RCOOCH-CO \end{matrix} \Big\rangle O.$$

	Phénylimides.			Anhydrides (1).		
Acide.	Solvant.	Concentration p. 100.	$(\alpha)_D$.	Solvant.	Concentration p. 100.	$(\alpha)_D$.
Tartrique	alcool		+128,6		0	0
Diacétyltartrique	acétone	1,0860	+ 90,5	acétone	4,403	+ 62
Diphénylacétyltartrique	id.	1,0920	+ 80,9	id.	3,348	+ 60,8
Diisobutyryltartrique	id.	1,0500	+ 60,3	id.	»	»
Dibenzoyltartrique	benzène	0,5426	+144,8	id.	4,664	+142,9
Dicinnamyltartrique	acétone	0,9880	−145,1	id.	3,0635	+203,[illegible]

Voici quelles sont les observations que suggère ce rapprochement :

1° On peut d'abord de ce Tableau détacher le petit groupe suivant, dans lequel les imides sont plus dextrogyres que les anhydrides correspondants :

Acide.	Phénylimide.	Anhydride.
Diacétyltartrique	+ 90°,5	+ 62°
Diphénylacétyltartrique	+ 80,9	+ 60,8
Dibenzoyltartrique	+144,8	+142,9

On voit donc que la loi de Guye, qui est comme on le sait très discutée et qui se trouve prise en défaut par beaucoup de faits, se trouve ici vérifiée. Cette loi prévoit, en effet, que toute augmentation de poids du côté du carboxyle doit produire un pouvoir rotatoire plus fort. L'imide devrait donc dévier plus fortement que l'anhy-

(1) FREUNDLER, *op. cit.*, p. 50, 53, 55.

dride. C'est, en effet, ce qu'on constate dans le groupe ci-dessus.

2° Considérons maintenant les pouvoirs rotatoires des phénylimides substituées. Les radicaux acides introduits dans la molécule étant fixés sur les oxhydriles alcooliques, et non du côté du carboxyle, doivent, d'après la loi de Guye, faire diminuer le pouvoir rotatoire dextrogyre de la phényltartrimide, et d'autant plus que ces radicaux sont plus lourds. Cette prévision se trouve vérifiée pour les imides que voici (on a mis chaque fois entre parenthèses, à la suite du nom de l'imide, le poids du radical acide substitué dans la phényltartrimide) :

Phényltartrimide	+ 128°,6
Diacétylphényltartrimide (43 × 2)..........	+ 90,5
Diisobutyrylphényltartrimide (71 × 2)......	+ 60,3

Ici, on voit donc le pouvoir rotatoire diminuer à mesure qu'augmente le poids du radical acide introduit. Mais si nous comparons, d'autre part, la phényltartrimide et la dibenzoylphényltartrimide, on trouve la loi de Guye en défaut :

Phényltartrimide	+ 128°,6
Dibenzoylphényltartrimide (105 × 2)........	+ 144°,8

En effet, l'addition du radical dibenzoyle, qui aurait dû conduire à un pouvoir dextrogyre moindre, augmente au contraire ce pouvoir.

Enfin, la comparaison de la diisobutyrylphényltartrimide et de la diphénylacétylphényltartrimide conduit à une constatation de même sens :

Diisobutyrylphényltartrimide (71 × 2)......	+ 60°,3
Diphénylacétylphényltartrimide (119 × 2)....	+ 80°,9

Le radical diphénylacétyle, qui est plus lourd, aurait dû produire un pouvoir dextrogyre plus faible que le radical diisobutyryle, qui est moins lourd. C'est le contraire qui s'est produit.

Notons encore que, quand on passe de l'anhydride dibenzoyltartrique à l'anhydride dicinnamyltartrique, le pouvoir rotatoire dextrogyre augmente et très fortement, ce qui est contraire à la loi de Guye, puisque le radical substitué est plus lourd dans le second cas que dans le premier. Au contraire, quand on passe de l'imide dibenzoyltartrique à l'imide dicinnamyltartrique, le pouvoir rotatoire dextrogyre est diminué à un point tel qu'il passe fortement à gauche.

3° Une dernière remarque se présente ici. Elle est relative au pouvoir rotatoire de la dicinnamylphényltartrimide. Nous avons, en effet :

	$(\alpha)_D$.
Phényltartrimide..............	+ 128°,5
Dicinnamylphényltartrimide....	— 145°,1

L'introduction du radical dicinnamyle dans la phényltartrimide a donc modifié le pouvoir rotatoire de 273°. Or ce radical possède la double liaison, et il est donc intéressant de rapprocher ce fait du changement de pouvoir rotatoire signalé par M. A. Haller, quand on passe du benzylcamphre (+ 132°) au benzylidène-camphre (+ 438°). « L'introduction d'une double liaison dans un des radicaux reliés au carbone asymétrique, dit M. A. Haller, exalte le pouvoir rotatoire, surtout quand la double liaison est voisine du carbone asymétrique (1). » Il est pos-

(1) A. Haller, *Dictionnaire de Wurtz*, 2e suppl., t. I, p. 901 et 903. — A. Haller et F. March, *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 316. — A. Haller et P.-Th. Muller, *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 1370.

sible que la variation énorme produite par l'introduction du radical cinnamyle doive être rapportée de même à l'influence exercée par la double liaison.

CHAPITRE III.

Action de l'isocyanate de phényle, de naphtyle et de menthyle sur divers corps à fonction alcoolique ou phénolique.

On s'est proposé dans ce Chapitre de préparer les phényl-, naphtyl- et menthyluréthanes d'un certain nombre d'éthers tartrique, citrique et malique, et de faire une étude comparative de leurs pouvoirs rotatoires. On verra plus loin que la préparation de ces uréthanes a été considérablement facilitée en opérant en présence d'une petite quantité de sodium. Cette action favorisante du sodium sur la fixation de l'isocyanate par les oxhydriles alcooliques méritait donc d'être étudiée de plus près, c'est-à-dire non seulement en ce qui concerne les éthers en question, mais avec d'autres corps à fonction alcoolique ou phénolique. C'est à cette étude que sera donc consacrée la première Partie de ce Chapitre.

I. — Action de l'isocyanate de phényle sur quelques corps à fonction alcoolique ou phénolique en présence du sodium.

Bien que la fixation de l'isocyanate de phényle sur les corps à fonction alcoolique ou phénolique, étudiée d'abord par Hoffmann, présente un très grand caractère de généralité, il y a cependant des corps hydroxylés qui restent rebelles à l'action du carbanile, témoin l'*o*-nitrophénol étudié par Gumpert, et, parmi ceux qui donnent la réac-

tion, on observe, en ce qui concerne la facilité avec laquelle se produit la réaction, toute une série de degrés.

Cette fixation de l'isocyanate s'opère beaucoup plus rapidement et à une température beaucoup moins élevée quand on opère en présence du sodium. J'ai été conduit à opérer de cette manière par la lecture d'un travail de M. Michael relatif à la fixation de l'isocyanate de phényle sur le malonate d'éthyle sodé. Ce chimiste obtenait ainsi un produit d'addition qui, traité par un acide, échangeait l'atome de sodium contre 1[at] d'hydrogène :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CO^2C^2H^5 \\ | \\ CHNa \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{array}}_{\text{Malonate d'éthyle sodé.}} \rightarrow \begin{array}{l} CO^2C^2H^5 \\ | \\ CHCONNaC^6H^5 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CO^2C^2H^5 \\ | \\ CH.CONHC^6H^5 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{array}$$

Il avait donc réalisé par cet artifice l'addition directe de l'isocyanate sur un groupe CH^2 qui, dans les conditions ordinaires, serait resté absolument inerte vis-à-vis de ce réactif. C'est une fixation qui rappelle celle que Leukart (1) a effectuée quand il a réussi à ajouter directement l'isocyanate de phényle au benzène en présence du chlorure d'aluminium.

J'ai d'abord recherché si la fixation de l'isocyanate de phényle sur les corps hydroxylés est plus facile quand la fonction alcool est transformée, au préalable, en fonction alcool sodé. Mais les quelques essais que j'ai faits, notamment avec le tartrate d'éthyle, n'ont pas été encourageants. Les corps se colorent et il se forme beaucoup de résines.

Je suis arrivé, au contraire, à de très bons résultats, je veux dire une fixation rapide de l'isocyanate, à une

---

(1) Leukart, *D. chem. Ges.*, t. XVIII, p. 873 et 2338, et *Journal f. prakt. Ch.*, t. XLI, p. 301.

température peu élevée et avec d'excellents rendements, en mettant une quantité de sodium bien inférieure à la quantité calculée pour faire l'alcoolate de sodium, et finalement je me suis aperçu que, pour obtenir l'effet cherché, il suffit d'une quantité infime de sodium, du $\frac{1}{20}$ au $\frac{1}{40}$ de la quantité calculée. Et encore en retrouve-t-on la plus grande partie non attaquée. Je me suis servi du sodium en fil, en dosant la quantité employée non par pesée, mais d'après la longueur du fil. La presse dont je me servais débitait très régulièrement un fil pesant à peu près 4^{mg} par centimètre ([1]). 10^{cm} à 25^{cm} pesant donc de 4^{cg} à 10^{cg} ont suffi pour toutes les opérations décrites ci-après. On ne peut pas repeser le fil après la réaction, car il s'encroûte des produits de l'opération, et, bien que son diamètre paraisse à l'œil sensiblement diminué, son poids final est toujours supérieur à son poids initial.

Il est possible que cette action favorisante du sodium s'explique ainsi : une petite partie du corps hydroxylé est transformée en dérivé sodé, lequel fixe d'abord l'isocyanate, puis ce produit d'addition peu stable entre aussitôt en réaction avec une portion du corps initial en donnant l'uréthane cherchée et en régénérant le dérivé sodé; puis ce cycle recommence. Les deux équations seraient

$$(1)\qquad RONa + O = C = N.C^6H^5 = RO.CO.\underset{}{\overset{\overset{\textstyle Na}{|}}{N}}.C^6H^5,$$

$$(2)\qquad RO.CO.\overset{\overset{\textstyle Na}{|}}{N}.C^6H^5 + ROH = RONa + RO.CO.NH.C^6H^5.$$

([1]) On sait que cette manière de se procurer des quantités exactement connues de sodium se prête à une très grande exactitude. Kossel a, en effet, décrit une presse à sodium débitant un fil de sodium dont une longueur donnée, transformée en soude, donne une liqueur normale de soude avec une exactitude suffisante pour des exercices pratiques d'élèves (KOSSEL, *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, t. XXXIII, 1901, p. 1).

Je me suis servi de ce procédé au sodium pour faciliter la préparation de diverses phényluréthanes d'éthers tartrique, malique et citrique dont l'étude fait l'objet propre de ce Chapitre. Mais j'en ai vérifié l'utilité sur un certain nombre d'autres corps. Voici quelques détails sur cette vérification.

o-nitrophénol et isocyanate de phényle. — La phényluréthane de l'*o*-nitrophénol a été obtenue péniblement pour la première fois par Gumpert [1]. Après avoir constaté que la fixation du carbanile ne s'opère pas à la température du bain-marie, Gumpert a dû chauffer à 150°-170° en tube scellé, et, bien qu'il fût parti de 30g de phénol, il n'obtint que 0g,27 d'un corps qui, après recristallisation dans le benzène, fondait à 115° et qui donnait au dosage de l'azote d'après Dumas 10,31 pour 100 d'azote, la théorie étant de 10,85 pour 100. Le produit était donc vraisemblablement impur.

Si l'on chauffe au contraire au bain-marie, à une température ne dépassant pas 40°, un mélange de 11g,20 d'*o*-nitrophénol avec la quantité équimoléculaire d'isocyanate de phényle, soit 9g,60, un peu d'éther et environ 0g,10 de sodium en fil, on voit une réaction très vive se déclarer; un produit cristallin apparaît autour du sodium d'abord, puis dans tout le liquide qui se prend en masse au bout de 3 minutes environ. On enlève à la pince le sodium qui n'a pas réagi, on lave plusieurs fois le produit avec le mélange à parties égales d'éther et d'éther de pétrole, puis on épuise par l'éther, on filtre l'extrait éthéré, et le filtrat, additionné d'éther de pétrole, abandonne des cristaux tabulaires qui, après deux recristallisations dans le benzène, fondent à 104°-105°. Le rendement en produit pur est de 6g, soit d'environ 30 pour 100. Ce corps

---

[1] GUMPERT, *Journal f. prakt. Ch.*, t. XXXII, p. 278.

présente bien la composition du produit d'addition cherché.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^{gr},2581$, $0^{gr},2612$; Acide sulfur. N/4 neutr. : $7^{cm^3},89$, $7^{cm^3},965$; N pour 100 : 10,70, 10,67. Calculé pour $NO^2.C^6H^4.O\,CONH\,C^6H^5$: 10,85

On voit qu'en présence de sodium l'addition du carbanile à l'*o*-nitrophénol, que M. Gumpert n'avait pu obtenir au bain-marie, s'effectue aisément et rapidement à 40°, et avec bon rendement. On comprend d'ailleurs l'insuccès pour le médiocre rendement constaté par cet auteur respectivement à 100° et 150°-170° quand on se reporte à ce qui a été dit (p. 35) sur l'instabilité de la phénylurétbane de l'*o*-nitrophénol à une température relativement peu élevée.

Résorcine et isocyanate de phényle. — Dès les premières recherches d'A.-W. Hoffmann et de ses élèves, la phénylurétbane de la résorcine avait été obtenue par Lloyd Snape [1], mais péniblement, par un chauffage de 10-16 heures en tube scellé du mélange des deux corps. En présence du sodium on la prépare, au contraire, en 30 minutes et à la température de l'ébullition de l'éther.

On chauffe au bain-marie, dans un petit ballon adapté à un réfrigérant ascendant, $1^g,10$ de résorcine avec deux fois la quantité équimoléculaire d'isocyanate de phényle, soit $2^g,40$, 12^{cm^3} d'éther bien sec et quelques centigrammes de sodium en fil. La réaction commence aussitôt et après 30 minutes toute odeur d'isocyanate a disparu. Un ballon semblable, contenant les mêmes quantités de substances, mais sans sodium, et qu'on a chauffé dans le même bain-marie à côté du premier, n'avait donné encore aucune réaction après 6 heures.

---

(1) LLOYD SNAPE, *D. chem. G.*, t. XVIII, p. 2438.

La composition et les propriétés du produit obtenu étaient bien celles de la diphényluréthane de la résorcine, telle que l'a décrite L. Snape.

Lactate d'éthyle et isocyanate de phényle. — La phényluréthane du lactate d'éthyle a été obtenue par M. Lambling (1) en chauffant les deux corps molécule à molécule au bain d'huile à 160°-180° pendant 20 minutes environ, et par M. Travers (2) en chauffant au bain-marie, mais pendant plusieurs heures.

En présence du sodium, au contraire, la réaction se fait sans chauffer. On a mélangé 3^g de lactate d'éthyle (1^{mol}) avec 3^g d'isocyanate (1^{mol}), un peu d'éther et quelques centigrammes de sodium en fil. Une douce ébullition se produit et en quelques minutes l'odeur de carbanile a disparu. L'éther se colore en jaune et le sodium se recouvre d'une croûte cristalline. Après refroidissement quelques cristaux de diphénylurée se déposent; on filtre et l'éther en s'évaporant abandonne une huile qui est bien l'uréthane cherchée, telle que l'a décrite M. Lambling.

Je noterai ceci qu'en répétant cette préparation en présence du sodium, mais avec un excès d'isocyanate (2^{mol} pour 1^{mol} d'éther tartrique), j'ai constaté que l'odeur de carbanile ne disparaît plus à froid. Il faut insister en chauffant au bain-marie, et alors on voit apparaître peu à peu un précipité qui augmente avec le temps. Ce précipité, très abondant, est recristallisé d'abord de l'alcool à 45 pour 100, puis de l'eau. Il reste alors sur le filtre un peu de diphénylurée, et le filtrat abandonne par refroidissement des cristaux en aiguilles fondant à 142°

(1) E. Lambling, *Thèse Fac. Sciences Paris,* 1902, p. 37.

(2) Travers, *The action of phenylisocyanate on certain hydroxy-acids und their esters,* Londres, 1898.

et présentant la composition et les propriétés de la lactame correspondant à la phényluréthane de l'éther lactique, c'est-à-dire du corps

$$\begin{array}{l} CH^3.CHO.CONC^6H^5 \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;| \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;C\text{———} \end{array}$$

tel que l'a décrit M. Lambling (1).

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,2117$; Acide sulf. N/4 neutr. : $4^{cm^3},45$; N pour 100 : 7,35. Calculé pour $C^{10}H^9O^3N$: 7,33.

Il faut donc que la phényluréthane de l'éther lactique formée d'abord ait perdu 1^{mol} d'alcool :

$$\begin{array}{l} CH^3CHOCONHC^6H^5 \\ \;\;\;| \\ \;\;\;COOC^2H^5 \end{array} = \begin{array}{l} CH^3.CHOCONC^6H^5 \\ \;\;\;\;\;\;\;|\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \\ \;\;\;\;\;\;\;CO\text{———} \end{array} + C^2H^5OH.$$

Ce même passage direct de l'éther à la lactame qu'exprime l'équation précédente a été réalisé par M. Lambling, qui, en faisant bouillir avec de l'eau la phényluréthane de l'éther lactique, a obtenu directement la lactame par départ de 1^{mol} d'alcool. Mais ce qu'il y a de particulier dans les conditions où j'ai observé cette réaction en présence du sodium, c'est que j'ai opéré en milieu éthéré, donc à une température n'atteignant pas 40°.

Je me suis demandé si cette réaction était générale et, notamment, si les autres éthers d'oxyacides α étudiés par M. Lambling la présenteraient aussi. Or, je ne l'ai obtenue qu'avec l'éther α-oxyisobutyrique. Ce composé, chauffé avec 1^{mol} d'isocyanate et un peu de sodium, m'a donné directement en quelques minutes, non la phényluréthane de l'éther, mais la lactame

$$\begin{array}{l} (CH^3)^2 = CO.CONC^6H^5 \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;|\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;C\text{———} \end{array}$$

(1) LAMBLING, *op. cit.*, p. 45.

décrite par M. Lambling [1]. On voit donc qu'ici une seule molécule d'isocyanate a suffi pour qu'on obtienne d'emblée la lactame correspondante.

II. — Action de l'isocyanate de phényle sur quelques éthers tartrique, malique et citrique.

1° Phényluréthane du tartrate de méthyle

$$\begin{array}{l} CO^2CH^3 \\ | \\ CHOCONHC^6H^5 \\ | \\ CHOCONHC^6H^5 \\ | \\ CO^2CH^3 \end{array} = C^{20}H^{20}O^8N^2.$$

— On chauffe pendant 45 minutes à l'ébullition une solution benzénique de tartrate de méthyle (1^{mol}) et d'isocyanate de phényle (2^{mol}), soit respectivement dans notre expérience $5^g,40$ et $7^g,20$, plus quelques centigrammes de sodium en fil. Si au filtrat de la solution benzénique, qui ne présente plus du tout l'odeur d'isocyanate, on ajoute alors un mélange d'éther ordinaire et d'éther de pétrole, on provoque la formation d'un précipité blanc pesant après essorage $6^g,60$. D'autre part, les eaux mères éthérées donnent par évaporation une huile qui, additionnée aussi du mélange des deux éthers, provoque un deuxième jet de cristaux pesant $4^g,20$. Le rendement en produit brut est donc d'environ 85 pour 100.

On peut purifier cette uréthane soit en faisant une solution alcoolique concentrée qu'on laisse refroidir, mais on retrouve de la sorte à peine la moitié du produit, soit en ajoutant de l'eau jusqu'à louche à la solution alcoolique et en provoquant la cristallisation par agitation.

On réussit mieux encore, en ce sens qu'on obtient de

(1) Lambling, *op. cit.*, p. 82.

très beaux cristaux, en faisant une solution benzénique au dixième et en abandonnant à cristallisation lente. Il se sépare alors de très beaux cristaux prismatiques à facettes bien nettes, atteignant plusieurs millimètres de long, et qui sont accompagnés d'une très petite quantité de fines aiguilles dont on se débarrasse en saisissant un à un les gros prismes avec une petite pince et en les nettoyant à l'aide d'un pinceau. Je n'ai pas fait l'étude de ce corps en aiguilles, faute d'en avoir pu isoler une quantité suffisante. Leur point de fusion était au voisinage de 191°. Les cristaux de forme prismatique sont purifiés encore une fois en faisant une solution benzénique au dixième et abandonnant à cristallisation lente. Je dirai plus bas comment on peut obtenir de ces cristaux des individus plus grands encore, se prêtant à une étude cristallographique. Ces cristaux fondent exactement à 144°, à condition qu'on les ait au préalable bien desséchés à l'étuve à 100°. Ils présentent bien la composition de la phényluréthane cherchée.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,2371$; Acide sulf. N/4 neutr. : $4^{cm^3},525$; N pour 100 : 6,68. Calculé pour $C^{20}H^{20}O^8N^2$: 6,73.

Pouvoirs rotatoires.

Solution dans l'acétone :

$l = 2, \quad c = 1,3060, \quad \alpha = -1°40', \quad (\alpha)_D = -63°,8.$

Solution dans l'alcool à 95 pour 100 :

$l = 2, \quad c = 1,2780, \quad \alpha = -1°31', \quad (\alpha)_D = -59°,3.$

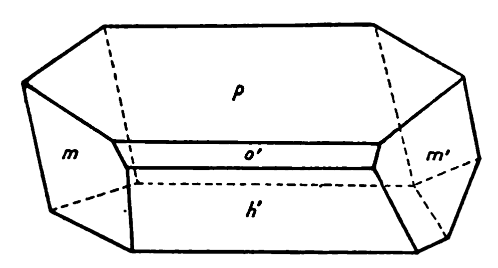
Pour obtenir des cristaux plus volumineux, se prêtant à des mesures d'angles (¹), quelques-uns des plus beaux

(¹) L'étude cristallographique a été faite à l'Institut de Géologie et de Minéralogie que dirige à la Faculté des Sciences M. Ch. Barrois, et avec l'aide des conseils de M. Douxami, maître de conférences à l'Institut.

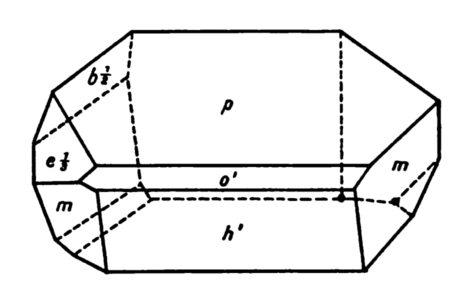
Je suis heureux de pouvoir les remercier ici l'un et l'autre de l'accueil qu'ils ont bien voulu me faire.

individus précédemment obtenus ont été liés un à un à l'extrémité d'un cheveu et suspendus dans une solution benzénique du produit contenue dans un cristallisoir. Bien que cette solution fût placée sous une cloche à bords rodés et suifés, l'évaporation se fait parfois trop rapidement, le benzène dissolvant la graisse du bord de la cloche et s'évaporant par les fissures ainsi créées. On ralentit ce

Forme la plus simple.



Forme la plus compliquée.



Angle du prisme = 103°.

$a : b : c = 1{,}0544 : 1 : 0{,}4566.$

$p\,m$	(001) : (110)	= 104°
$p\,b^{\frac{1}{2}}$	(001) : (111)	= 142°50'
$p\,o^{1}$	(001) : (101)	= 142°40'
$p\,e^{\frac{1}{3}}$	(001) : (013)	= 123°50'
$p\,h^{1}$	(001) : (100)	= 92°

phénomène en plaçant sous la cloche un deuxième petit cristallisoir contenant un peu de benzène. On réussit ainsi après quelques tâtonnements à *nourrir* les cristaux, qui s'accroissent peu à peu, par une série de poussées rapides, liées sans doute à des variations de la température extérieure.

Ces cristaux sont transparents, incolores, peu réfringents, biréfringents. Ils présentent la symétrie monoclinique avec molécule holoaxe non centrée. La face P est très développée. Tous les cristaux sont gauches en les orientant comme Lévy. Ils présentent, en outre, les faces du prisme *m* et des troncatures sur *o*, *d* et *e*. Sur certains cristaux, on aperçoit nettement des stries de clivage parallèles aux faces du prisme.

2° Phénylluréthane du tartrate d'éthyle

$$\begin{array}{l} CO^2C^2H^5 \\ | \\ CHOCONHC^6H^5 \\ | \\ CHOCONHC^6H^5 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{array} = C^{22}H^{24}O^8N^2.$$

— La diuréthane du tartrate d'éthyle a été préparée pour la première fois par M. Haller (¹) en chauffant à 130° le mélange d'isocyanate de phényle et d'éther tartrique dissous dans le benzène. J'ai repris l'étude de cette diuréthane dans le but de déterminer son pouvoir rotatoire dans différents solvants et je l'ai obtenue très aisément grâce à l'action adjuvante du sodium. L'opération a été conduite en milieu éthéré et en cessant la chauffe aussitôt que toute odeur d'isocyanate a disparu, afin d'éviter l'action fâcheuse de l'excès de sodium sur le produit formé. Mais, si l'on ne met pas de sodium du tout, on n'obtient pas du

(¹) Haller, *Comptes rendus*, t. CXXI, 1895 p. 189.

moins à la température du bain-marie l'uréthane cherchée. L'odeur d'isocyanate persiste indéfiniment et il se forme des quantités croissantes de diphénylurée.

Le produit ainsi obtenu est en aiguilles prismatiques; il a donné à l'analyse les résultats que voici :

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,2708$, $0^g,2914$; Acide sulfur. N/4 neutr. : $4^{cm^3},875$, $5^{cm^3},275$; N pour 100 : 6,30, 6,33. Calculé pour $C^{22}H^{24}O^8N^2$: 6,30.

Combustion. — Matière : $0^g,2131$; Acide carbonique : $0^g,4641$; Eau : $0^g,1026$; C pour 100 : 59,23; H pour 100 : 5,35. Calculé pour $C^{22}H^{24}O^8N^2$: C pour 100 : 59,45; H pour 100 : 5,40.

Pouvoirs rotatoires.

Solution dans l'acétone :

$l = 2$, $c = 1,4060$, $\alpha = -1°31'$, $(\alpha)_D = -53°,9$.

Solution dans l'alcool à 95° :

$l = 2$, $c = 1,0435$, $\alpha = -1°7'$, $(\alpha)_D = -53°,5$,
$l = 2$, $c = 2,0870$, $\alpha = -2°13'$, $(\alpha)_D = -53°,1$.

Solution dans le chloroforme :

$l = 2$, $c = 2,0092$, $\alpha = -2°31'$, $(\alpha)_D = -62°,6$.

M. Haller indique

$(\alpha)_D = -61°6'$, $c = \frac{1}{20}$ de molécule.

Solution dans le sulfure de carbone :

$l = 2$, $c = 1,0560$, $\alpha = +51'$, $(\alpha)_D = +38°,6$.

Solution dans le benzène :

$l = 2$, $c = 1,0906$, $\alpha = -38'$, $(\alpha)_D = -30°,6$,
$l = 2$, $c = 1,9611$, $\alpha = -1°11'$, $(\alpha)_D = -30°,6$,
$l = 2$, $c = 2,0470$, $\alpha = -1°16'$, $(\alpha)_D = -30°,9$,
$l = 2$, $c = 2,1544$, $\alpha = -1°20'$, $(\alpha)_D = -30°,95$,
$l = 2$, $c = 3,9222$, $\alpha = -2°21'$, $(\alpha)_D = -29°,95$,
$l = 2$, $c = 4,0940$, $\alpha = -2°26'$, $(\alpha)_D = -30°,1$.

PHÉNYLURÉTHANE DU TARTRATE DE PROPYLE

$$\begin{array}{l} CO^2C^3H^7 \\ | \\ CHOCONHC^6H^5 \\ | \\ CHOCONHC^6H^5 \\ | \\ CO^2C^3H^7 \end{array} = C^{24}H^{28}O^8N^2.$$

— On chauffe au bain-marie pendant 15 minutes un mélange de $4^g,70$ de tartrate de propyle et de $4^g,80$ d'isocyanate de phényle, soit donc 2^{mol} d'isocyanate pour 1^{mol} d'éther, le mélange étant préalablement étendu de 20^{cm^3} d'éther anhydre et additionné de quelques centigrammes de sodium. La réaction terminée, on ajoute un peu d'éther de pétrole à la solution éthérée et l'on voit se former un abondant précipité qui, après dessiccation, pèse 8^g et qu'il suffit de faire recristalliser de l'alcool à 80 pour 100 pour l'avoir bien pur. Ce corps se présente au microscope sous la forme de petits prismes qui fondent à 124°. Il est peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole, très soluble dans l'acétone et le benzène.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,2724$; Acide sulf. N/4 neutr. : $4^{cm^3},625$; N pour 100 : 5,94. Calculé pour $C^{24}H^{28}O^8N^2$: 5,93.

Combustion. — Matière : $0^g,1369$, $0^g,1443$; Acide carbonique : $0^g,3060$, $0^g,3225$; Eau : $0^g,0775$; C pour 100 : 60,95, 60,94; H pour 100 : 5,96. Calculé pour $C^{24}H^{28}O^8N^2$: C pour 100 : 61,01; H pour 100 : 5,93.

Pouvoirs rotatoires.

Solution dans l'alcool à 95° :

$$l = 2, \quad c = 1,09, \quad \alpha = -1°2', \quad (\alpha)_D = -47°,4.$$

Solution dans l'acétone :

$$l = 2, \quad c = 1,114, \quad \alpha = -55', \quad (\alpha)_D = -41°,1.$$

Solution dans le benzène :

$$l = 2, \quad c = 1,07, \quad \alpha = -43', \quad (\alpha)_D = -33°,5.$$

PHÉNYLURÉTHANE DU TARTRATE D'ISOBUTYLE

$$\begin{array}{l} CO^2C^4H^9 \\ | \\ CHOCONHC^6H^5 \\ | \\ CHOCONHC^6H^5 \\ | \\ CO^2C^4H^9 \end{array} = C^{26}H^{32}O^8N^2.$$

— On met en présence $7^g,86$ de tartrate d'isobutyle (1^{mol}), $7^g,14$ d'isocyanate de phényle (2^{mol}), de l'éther anhydre et 10^{cg} de sodium en fil, et le tout est porté au bain-marie pendant environ 10 minutes, temps nécessaire à la disparition de toute odeur d'isocyanate.

Le produit de la réaction est dissous dans l'éther, lavé à l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, puis à l'eau distillée. Le résidu éthéré, placé dans le vide sulfurique, se solidifie et devient pulvérisable.

La purification de ce corps a été pénible. Cette uréthane est, en effet, insoluble dans l'eau et très soluble dans tous les véhicules organiques, alcool, éther, benzène, toluène, chloroforme, acétone, éther acétique, acide acétique, qui tous l'abandonnent sous la forme d'huile. Seul l'alcool à 60° a donné par évaporation lente quelques cristaux à l'aide desquels on a amorcé la cristallisation d'une solution concentrée du produit dans de l'alcool fort. Une deuxième cristallisation dans les mêmes conditions donne un produit bien blanc fondant à 107°. Parfois, lorsque la cristallisation est très lente, on réussit à la précipiter en ajoutant à la solution dans l'alcool fort une petite quantité d'alcool à 45 pour 100 insuffisante pour produire un trouble, puis en amorçant avec quelques cristaux.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,2554$; Acide sulf. N/4 neutr. : $4^{cm^3},025$; N pour 100 : 5,52. Calculé pour $C^{26}H^{32}O^8N^2$: 5,6.

Combustion. — Matière : $0^g,1756$; Acide carbonique : $0^g,4024$; Eau : $0^g,0995$; C pour 100 : 62,48 ; H pour 100 : 6,30. Calculé pour $C^{26}H^{32}O^8N^2$: C pour 100 : 62,40 ; H pour 100 : 6,40.

Pouvoirs rotatoires.

Solution dans l'alcool à 95° :

$l = 2, \quad c = 1,088, \quad \alpha = -54', \quad (\alpha)_D = -41°,35.$

Solution dans l'acétone :

$l = 2, \quad c = 1,1735, \quad \alpha = -57', \quad (\alpha)_D = -40°,5.$

Solution dans le benzène :

$l = 2, \quad c = 1,0610, \quad \alpha = -52', \quad (\alpha)_D = -40°,8.$

PHÉNYLURÉTHANE DU MALATE D'ÉTHYLE

$$\begin{array}{l} CO^2C^2H^5 \\ | \\ CHO.CONHC^6H^5 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{array} = C^{15}H^{19}O^6N.$$

— J'ai préparé cette uréthane comme aussi la suivante à une époque où je ne connaissais pas encore l'action adjuvante du sodium. L'éther et l'isocyanate ont été chauffés ensemble, molécule à molécule, au bain d'huile à 140°-150° pendant 40 minutes environ, temps suffisant pour faire disparaître complètement l'odeur du carbanile.

Le produit de la réaction est étendu sur plaque de porcelaine et abandonné plusieurs jours; il est alors dissous dans le mélange à parties égales d'éther et d'éther de pétrole. On filtre, on distille; il reste finalement un liquide huileux qui se prend peu à peu en masse.

Ce produit est très soluble à froid dans l'éther ordinaire, le chloroforme, le benzène, l'alcool à 95°, l'alcool méthylique; il est peu soluble dans l'éther de pétrole à froid, un peu plus soluble à chaud, et ce solvant l'abandonne par refroidissement sous la forme de cristaux aiguillés. Pour le purifier, on le dissout dans le benzène à froid et

on l'additionne d'éther de pétrole jusqu'à opalescence. On ajoute alors quelques-uns des cristaux obtenus à l'aide de l'éther de pétrole, et, après quelques heures, on obtient une abondante cristallisation. Purifié ainsi à plusieurs reprises, le produit fond à 48°.

Dosage de l'azote. — Matière : 0g,5710, 0g,5140; Volume d'azote : $22^{cm^3},7$, $20^{cm^3},6$; Température : 15°,5, 16°; Pression : 735,5, 731; N pour 100 : 4,55, 4,55. Calculé pour $C^{15}H^{19}O^6N$: 4,53.

Combustion. — Matière : 0g,2174; Acide carbonique : 0g,4628; Eau : 0g,1255; C pour 100 : 58,05; H pour 100 : 6,41. Calculé pour $C^{15}H^{19}O^6N$: C pour 100 : 58,25; H pour 100 : 6,14.

Pouvoirs rotatoires.

Solution dans l'alcool à 95° :

$l = 2$, $c = 9,8632$, $\alpha = -40'$, $(\alpha)_D = -3°,4$,
$l = 2$, $c = 6,8706$, $\alpha = -31'5$, $(\alpha)_D = -3°,8$.

Solution dans le chloroforme :

$l = 2$, $c = 3,8284$, $\alpha = +1°2'$, $(\alpha)_D = +13°,5$.

Solution dans le benzène :

$l = 2$, $c = 3,9846$, $\alpha = +1°$, $(\alpha)_D = +12°,7$.

PHÉNYLURÉTHANE DU CITRATE D'ÉTHYLE

$$(CO^2C^2H^5)-\begin{array}{l}CH^2.CO^2C^2H^5\\ |\\ CONHC^6H^5\\ |\\ CH^2.CO^2C^2H^5\end{array} = C^{18}H^{25}O^7N.$$

— Le mélange en proportions moléculaires d'éther citrique et d'isocyanate de phényle est chauffé au bain d'huile à 130° pendant plusieurs heures. Le produit de la réaction est une huile qu'on additionne d'un mélange à parties égales d'éther et d'éther de pétrole pour préci-

piter la diphénylurée formée, ce qui demande plusieurs jours. Après filtration, la solution éthérée est concentrée par distillation, puis abandonnée à l'air libre, et l'huile restante, lavée à plusieurs reprises avec de l'éther de pétrole, finit par se prendre par le repos en une masse cristalline onctueuse qu'on dessèche sur des plaques de porcelaine. On purifie finalement le produit en le dissolvant dans le mélange à parties égales d'éther et d'éther de pétrole et en abandonnant ensuite le tout à l'évaporation spontanée. La phényluréthane ainsi obtenue fond à 67°.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,4562$; Acide sulf. N/4 neutr.: $4^{cm^3},5$; N pour 100 : 3,45. Calculé pour $C^{18}H^{25}O^7N$: 3,54.

Combustion. — Matière : $0^g,2036$; Acide carbonique : $0^g,4300$; Eau : $0^g,1192$; C pour 100 : 57,59; H pour 100 : 6,50. Calculé pour $C^{18}H^{25}O^7N$: C pour 100 : 57,72; H pour 100 : 6,33.

Tous les essais de saponification de cet éther en vue d'obtenir l'uréthane de l'acide ont échoué. On n'obtient que des mélanges résineux, dont on n'a pu retirer aucun corps défini.

III. — Action de l'isocyanate de naphtyle sur les tartrates de méthyle, éthyle, propyle, isobutyle.

Naphtyluréthane du tartrate de méthyle

$$\begin{array}{l} CO^2CH^3 \\ | \\ CHOCONHC^{10}H^7 \\ | \\ CHOCONHC^{10}H^7 \\ | \\ CO^2CH^3 \end{array} = C^{28}H^{24}O^8N^2.$$

— On porte au bain-marie un mélange de $5^g,40$ de tartrate de méthyle (1^{mol}), de $10^g,20$ d'isocyanate de naphtyle (2^{mol}) avec un peu de benzène et quelques centigrammes de sodium et, au bout de 15 minutes déjà, on

constate qu'une goutte de la masse portée sur un verre de montre ne présente plus aucune odeur d'isocyanate; elle se prend rapidement en une masse pulvérulente. On filtre alors et, par refroidissement et agitation, on provoque la formation de cristaux dont on peut activer l'apparition par une addition ménagée d'éther de pétrole; il faut éviter cependant d'en ajouter un excès, car le produit serait pâteux. Si ce cas se présentait, on décanterait le mélange de benzène et d'éther de pétrole et le produit, lavé à l'éther ordinaire, deviendrait aussi bien blanc.

J'ai recueilli dans l'opération ci-dessus $11^g,50$ de produit qui, recristallisé de l'alcool à 95°, s'est présenté en aiguilles fondant à 183°, insolubles dans l'éther de pétrole, peu solubles à froid dans l'alcool, solubles dans le benzène et très soluble dans l'acétone. Le benzène l'abandonne en aiguilles soyeuses.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,2151$, $0^g,2620$; Acide sulfur. N/4 neutr. : $3^{cm^3},35$, $4^{cm^3},075$; N pour 100 · 5,45, 5,44. Calculé pour $C^{28}H^{24}O^8N^2$: 5,43.

Combustion. — Matière : $0^g,1398$; Acide carbonique : $0^g,3342$; Eau : $0^g,0579$; C pour 100 : 65,19; H pour 100 : 4,60. Calculé : C pour 109 : 65,11; H pour 100 : 4,65.

Pouvoirs rotatoires.

Solution dans l'acétone :

$$l = 2, \quad c = 2,7090, \quad \alpha = -1°26', \quad (\alpha)_D = -26°,5.$$

Solution dans le benzène :

$$l = 2, \quad c = 0,4584, \quad \alpha = -59', \quad (\alpha)_D = -107°,3.$$

Solution dans l'alcool :

$$l = 2, \quad c = 0,4082, \quad \alpha = -12', \quad (\alpha)_D = -24°,4.$$

NAPHTYLURÉTHANE DU TARTRATE D'ÉTHYLE

$$\begin{array}{l} CO^2.C^2H^5 \\ | \\ CHOCONHC^{10}H^7 \\ | \\ CHOCONHC^{10}H^7 \\ | \\ CO^2.C^2H^5 \end{array} = C^{30}H^{28}O^8N^2.$$

— Un mélange de $4^g,10$ d'éther tartrique (1^{mol}), de $7^g,35$ d'isocyanate de naphtyle (2^{mol}) avec un peu d'éther anhydre et quelques centigrammes de sodium est chauffé au bain-marie. Après 15 minutes, toute odeur ayant disparu, on essore la masse de cristaux qui s'est formée et on la dessèche. Elle pèse $8^g,40$.

Recristallisée de l'alcool fort, elle se présente en petites aiguilles réunies en étoiles, très solubles dans l'éther, peu solubles à froid dans l'alcool, mais plus solubles à chaud, très solubles à froid dans l'acétone, solubles à froid dans le benzène, plus solubles à chaud, sans cependant donner de précipité notable par refroidissement. Cette uréthane fond à 180°.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,3010$, $0^g,2920$; Acide sulfur. N/4 neutr. : $4^{cm^3},475$, $4^{cm^3},325$; N pour 100 : 5,20, 5,18. Calculé pour $C^{30}H^{28}O^8N^2$: 5,15.

Combustion. — Matière : $0^g,1572$; Acide carbonique : $0^g,3825$; Eau : $0^g,0700$; C pour 100 : 66,35; H pour 100 : 4,94. Calculé pour $C^{30}H^{28}O^8N^2$: C pour 100 : 66,17; H pour 100 : 5,14.

Pouvoirs rotatoires.

Solution dans l'acétone :

$$l = 2, \quad c = 1,2895, \quad \alpha = -23', \quad (\alpha)_D = -14°,9.$$

Solution dans le benzène :

$$l = 2, \quad c = 0,5346, \quad \alpha = -50', \quad (\alpha)_D = -77°,9.$$

NAPHTYLURÉTHANE DU TARTRATE DE PROPYLE

$$\begin{array}{l} CO^2C^3H^7 \\ | \\ CHOCONHC^{10}H^7 \\ | \\ CHOCONHC^{10}H^7 \\ | \\ CO^2C^3H^7 \end{array} = C^{32}H^{32}O^8N^2.$$

— Lorsqu'on met en présence $4^g,68$ de tartrate de propyle (1^{mol}) et $6^g,80$ d'isocyanate de naphtyle (2^{mol}), un peu d'éther anhydre et quelques centigrammes de sodium, on constate que quelques minutes de chauffage au bain-marie suffisent pour que la réaction, qui est presque instantanée, soit terminée.

Le précipité abondant, qui s'est formé dans la masse, pèse, après essorage et dessiccation, $9^g,50$. Après plusieurs recristallisations de l'alcool à 80°, le point de fusion de ce produit se fixe à 160°. Ce corps se présente au microscope sous la forme de fines aiguilles enchevêtrées que l'essorage associe en un feutrage compact et caractéristique. Ces aiguilles sont très solubles dans l'acétone, assez solubles dans le benzène, insolubles dans l'éther, peu solubles à froid dans l'alcool fort, plus solubles à chaud. Avec l'alcool à 80 pour 100, la différence de solubilité dans ce véhicule à froid et à chaud est encore plus prononcée et il est nécessaire, dans la purification par ce solvant, d'employer un entonnoir à filtration chaude.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,2589$; Acide sulfur. N/4 neutr. : $3^{cm^3},6$; N pour 100 : 4,86. Calculé pour $C^{32}H^{32}O^8N^2$: 4,89.

Combustion. — Matière : $0^g,1487$; Acide carbonique : $0^g,3658$; Eau : $0^g,0769$; C pour 100 : 67,08; H pour 100 : 5,74. Calculé pour $C^{32}H^{32}O^8N^3$: C pour 100 : 67,13; H pour 100 : 5,59.

Pouvoirs rotatoires.

Solution dans l'acétone :

$$l = 2, \quad c = 1,403, \quad \alpha = -10', \quad (\alpha)_D = -5°,95.$$

Solution dans le benzène :

$l = 2, \quad c = 1{,}0555, \quad \alpha = -1°10', \quad (\alpha)_D = -55°{,}3.$

NAPHTYLURÉTHANE DU TARTRATE D'ISOBUTYLE

$$\begin{array}{l} CO^2C^4H^9 \\ | \\ CHOCONHC^{10}H^7 \\ | \\ CHOCONHC^{10}H^7 \\ | \\ CO^2C^4H^9 \end{array} = C^{34}H^{36}O^8N^2.$$

— On fait réagir au bain-marie $5^g{,}24$ de tartrate d'isobutyle (1^{mol}) additionné d'éther anhydre sur $6^g{,}80$ d'isocyanate de naphtyle et l'on ajoute quelques centigrammes de sodium. La réaction est terminée en quelques minutes. On filtre et l'on ajoute au filtrat un peu d'éther de pétrole, qui produit un précipité abondant, pesant, après essorage et dessiccation, $9^g{,}50$. La purification de ce corps se fait facilement avec l'alcool à 80° qui en dissout beaucoup plus à chaud qu'à froid et qui l'abandonne sous la forme de tables prismatiques. On peut se servir aussi de l'alcool à 60°, mais les cristaux obtenus sont moins beaux. Ce corps fond à 138°,5; il est soluble dans l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole, assez soluble dans le benzène, très soluble dans l'acétone.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g{,}2821$; Acide sulfur. N/4 neutr. : $3^{cm^3}{,}8$; N pour 100 : 4,71. Calculé pour $C^{34}H^{36}O^8N^2$: 4,66.

Combustion. — Matière : $0^g{,}1832$; Acide carbonique : $0^g{,}4575$; Eau : $0^g{,}0982$; C pour 100 : 68,10; H pour 100 : 5,95. Calculé pour $C^{34}H^{36}O^8N^2$: C pour 100 : 68,10; H pour 100 : 6,00.

Pouvoirs rotatoires.

Solution dans l'acétone :

$l = 2, \quad c = 2{,}658, \quad \alpha = -10', \quad (\alpha)_D = -3°{,}1.$

Solution dans le benzène :

$l = 2, \quad c = 1{,}021, \quad \alpha = -1°5', \quad (\alpha)_D = -53°{,}5.$

IV. — Action de l'isocyanate de menthyle sur les tartrates de méthyle, éthyle, propyle, isobutyle.

Menthyluréthane du tartrate de méthyle

$$\begin{array}{l} CO^2CH^3 \\ | \\ CHOCONHC^{10}H^{19} \\ | \\ CHOCONHC^{10}H^{19} \\ | \\ CO^2CH^3 \end{array} = C^{28}H^{48}O^8N^2.$$

— On a fait réagir l'isocyanate de menthyle [1] sur le tartrate de méthyle en milieu benzénique et en milieu toluénique; la réaction se fait bien dans les deux cas, mais elle est beaucoup plus rapide dans le second que dans le premier; avec le benzène, en effet, l'opération dure 1 heure et avec le toluène 5 minutes seulement. La réaction se faisant à la température d'ébullition des liquides, il est probable que la différence de vitesse observée tient à l'écart des températures d'ébullition des deux solvants.

Dans les deux cas, la solution concentrée au bain-marie donne, par refroidissement, des cristaux qu'on essore et qu'on fait recristalliser en les dissolvant dans l'alcool fort, filtrant et ajoutant de l'eau distillée jusqu'à commencement de précipitation. On reporte alors au bain-marie jusqu'à clarification du liquide et, par refroidissement, on provoque une abondante précipitation. Après plusieurs recristallisations successives, on obtient ainsi des cristaux fondant à 186°, assez solubles dans le benzène, très solubles dans l'acétone, solubles dans l'alcool fort.

---

[1] Pour l'obtention de cet isocyanate, *voir* au Chapitre IV, p. 409.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,2600$; Acide sulfur. N/4 neutr. : $3^{cm^3},875$; N pour 100 : 5,21. Calculé pour $C^{23}H^{48}O^8N^2$: 5,185[1]

Pouvoirs rotatoires.

Solution dans l'alcool :

$l = 2, \quad c = 1,0370, \quad \alpha = -1°58', \quad (\alpha)_D = -94°,8.$

Solution dans l'acétone :

$l = 2, \quad c = 1,0845, \quad \alpha = -1°59', \quad (\alpha)_D = -91°,4.$

Solution dans le benzène :

$l = 2, \quad c = 1,0570, \quad \alpha = -1°55', \quad (\alpha)_D = -90°,5.$

MENTHYLURÉTHANE DU TARTRATE D'ÉTHYLE

$$\begin{array}{l} CO^2C^2H^5 \\ | \\ CHOCONHC^{10}H^{19} \\ | \\ CHOCONHC^{10}H^{19} \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{array} = C^{30}H^{52}O^8N^2.$$

— Un premier essai de préparation avait été fait en partant des quantités équimoléculaires, d'abord au bain-marie, puis au bain d'huile et, dans ce dernier cas, la réaction avait eu lieu vers 156°. Puis, d'autres essais ayant été faits en présence d'éther ou de benzène avec addition de quelques centigrammes de sodium, ce procédé de préparation se montra comme étant le plus commode. Voici comment on a opéré : $2^g,06$ de tartrate d'éthyle (1^{mol}) sont additionnés de $3^g,62$ d'isocyanate de menthyle (2^{mol}), puis de benzène et de 1^{cg} de sodium en fil, et l'on chauffe à une douce ébullition pendant 15 minutes. On transvase ensuite le produit dans une capsule et l'on évapore au bain-marie.

Le sodium ayant complètement disparu et ne pouvant être enlevé à la pince comme dans d'autres opérations

(*voir* p. 377), on transvase le liquide avec de l'éther dans un tube à boule et on le lave d'abord avec un peu d'eau chlorhydrique pour enlever l'alcali, puis avec un peu d'eau distillée. Ainsi que je l'ai déjà dit précédemment, on évite, grâce à cette précaution, des actions secondaires du sodium ou de la soude formée et le produit final est plus pur (*voir* p. 376). L'éther est ensuite évaporé et le produit brut qu'il abandonne est recristallisé plusieurs fois de l'alcool à 80°. On obtient ainsi des cristaux en tables hexagonales fusibles à 160°, solubles dans le benzène et dans l'acétone.

Les eaux mères alcooliques concentrées fournissent un deuxième jet de consistance pâteuse, mais qu'on peut dessécher en l'étalant sur plâtre, et qui peut être purifié aussi par recristallisation dans l'alcool à 80°.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,2046$, $0^g,2301$; Acide sulfur. N/4 neutr. : $2^{cm^3},8$, $3^{cm^3},15$; N pour 100 : 4,79, 4,79. Calculé pour $C^{30}H^{52}O^8N^2$: 4,92.

Pouvoirs rotatoires.

Solution dans l'alcool à 95° :

$l = 2,\quad c = 0,9840,\quad \alpha = -1°29',\quad (\alpha)_D = -75°,4.$

Solution dans l'acétone :

$l = 2,\quad c = 1,4525,\quad \alpha = -2°11',\quad (\alpha)_D = -75°,13.$

Solution dans le benzène :

$l = 2,\quad c = 1,1380,\quad \alpha = -1°39',\quad (\alpha)_D = -72°,5.$

Menthyluréthane du tartrate de propyle

$$\begin{array}{l} CO^2C^3H^7 \\ | \\ CHOCONHC^{10}H^{19} \\ | \\ CHOCONHC^{10}H^{19} \\ | \\ CO^2C^3H^7 \end{array} = C^{32}H^{56}O^8N^2.$$

— On chauffe au bain-marie pendant 30 à 40 minutes, et

à douce ébullition, un mélange de $4^g,68$ de tartrate de propyle (1^{mol}), $7^g,24$ d'isocyanate de menthyle (2^{mol}), du benzène anhydre et quelques centigrammes de sodium. Au bout de ce temps, toute odeur d'isocyanate ayant disparu, on concentre le liquide au bain-marie et l'on abandonne pendant 12 heures sous une cloche à acide sulfurique. La masse cristalline qui s'est formée est alors triturée, délayée en bouillie épaisse avec de l'éther de pétrole et essorée, traitement qui a pour effet d'éliminer de petites quantités de corps huileux qui imprègnent le produit. On continue la purification en dissolvant dans de l'alcool à 95°, filtrant et ajoutant un peu d'eau jusqu'à louche naissant. Il se précipite alors dans l'espace de 24 heures d'abondants cristaux et soit, dans l'expérience qui nous occupe, $7^g,50$. Quand on dispose de cristaux d'une opération antérieure, on s'en sert pour amorcer la cristallisation dans la solution alcoolique additionnée d'eau; la cristallisation est alors beaucoup plus rapide.

En répétant plusieurs fois cette purification, on obtient de jolis cristaux prismatiques, fondant à 135°-136°, très solubles dans l'éther, le benzène, le chloroforme, l'alcool, moins solubles dans l'éther de pétrole, insolubles dans l'eau.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,2829$, $0^g,3400$; Acide sulfur. N/4 neutr. : $3^{cm^3},85$, $4^{cm^3},6$, N pour 100 : 4,76, 4,73. Calculé ponr $C^{32}H^{56}O^8N^2$: 4,70.

Pouvoirs rotatoires.

Solution dans l'alcool :

$l = 2,\quad c = 1,0490,\quad \alpha = -1°24',\quad (\alpha)_D = -66°,7.$

Solution dans l'acétone :

$l = 2,\quad c = 1,0290,\quad \alpha = -1°21',\quad (\alpha)_D = -66°,4.$

Solution dans le benzène :

$l = 2, \quad c = 1,0130, \quad \alpha = -1°15', \quad (\alpha)_D = -61°,7.$

MENTHYLURÉTHANE DU TARTRATE D'ISOBUTYLE

$$\begin{array}{l} CO^2C^4H^9 \\ | \\ CHCOONHC^{10}H^{19} \\ | \\ CHOCONHC^{10}H^{19} \\ | \\ CO^2C^4H^9 \end{array} = C^{34}H^{60}O^8N^2.$$

— On a fait réagir $2^g,62$ de tartrate d'isobutyle (1^{mol}) et $3^g,60$ d'isocyanate de menthyle (2^{mol}) en milieu benzénique et en présence de quelques centigrammes de sodium. Après une douce ébullition d'une quinzaine de minutes, la réaction est terminée et le liquide concentré au bain-marie et refroidi se prend en une masse cristalline.

On fait une première purification en dissolvant dans l'alcool et en précipitant par l'eau, puis on fait recristalliser de l'alcool à 80 pour 100; il se précipite alors des cristaux tabulaires fondant à 152°, très solubles à froid dans l'acétone, le benzène, l'alcool à 95 pour 100.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,3286$, $0^g,3250$; Acide sulfur. N/4 neutr. : $4^{cm^3},225$, $4^{cm^3},2$; N pour 100 : 4,50, 4,52. Calculé pour $C^{34}C^{60}O^8N^2$: 4,49.

Pouvoirs rotatoires.

Solution dans l'acétone :

$l = 2, \quad c = 1,2615, \quad \alpha = -1°32', \quad (\alpha)_D = -60°,8.$

Solution dans l'alcool à 95° :

$l = 2, \quad c = 1,2335, \quad \alpha = -1°26', \quad (\alpha)_D = -58°,1.$

Solution dans le benzène :

$l = 2, \quad c = 1,1775, \quad \alpha = -1°17', \quad (\alpha)_D = -54°,5.$

V. — Considérations sur les variations du pouvoir rotatoire des éthers tartriques substitués.

Revenons maintenant sur les pouvoirs rotatoires de ces divers composés phénylés, naphtylés et menthylés, et montrons à quelles constatations donne lieu le rapprochement des valeurs de $(\alpha)_D$.

Voici d'abord les pouvoirs rotatoires des éthers qui ont servi de point de départ. Je les emprunte à Freundler ([1]).

	Valeurs de $(\alpha)_D$			
		pour des solutions voisines de 5 pour 100.		
	pour l'éther liquide.	Benzène.	Acétone.	Alcool à 95°.
Tartrate de méthyle.	$+ 2°,14$	$- 5°,1$	»	»
» d'éthyle....	$+ 7,66$	»	»	dextrogyre
» de propyle.	$+12,44$	$+20,1$	»	»
» d'isobutyle.	$+19,87$	»	$+18,5$	$+12$

Influence de l'alcool combiné à l'acide tartrique et influence du solvant. — On voit que le pouvoir rotatoire de ces divers éthers tartriques se déplace ***vers la droite,*** je veux dire du côté des pouvoirs dextrogyres croissants, à mesure qu'augmente le poids moléculaire de l'alcool éthérifié par l'acide tartrique. C'est ce que M. Freundler avait déjà fait ressortir.

C'est aussi le résultat qu'on constate quand on passe en revue respectivement les phényl, naphtyl et menthyluréthanes de ces mêmes éthers.

Voici d'abord les valeurs de $(\alpha)_D$ pour les phényluré-

---

([1]) Freundler, *op. cit.*, p. 11, 12, 14, 16.

thanes. Je donne ici celles qui se rapportent à des concentrations voisines de 1 pour 100 :

Phénsyluréthane du :	Valeurs de $(\alpha)_D$.		
	Alcool à 95°.	Acétone.	Benzène.
	°	°	°
Tartrate de méthyle ...	−59,3	−63,80	»
» d'éthyle	−53,5	−53,9	−30,55
» de propyle	−45,9	−41,1	−33,5
» d'isobutyle	−39,8	−40,5	−40,8

On voit que dans les deux premières colonnes le pouvoir rotatoire lévogyre diminue, c'est-à-dire *se déplace vers la droite*, quand on va du méthyle plus léger à l'isobutyle plus lourd. Seule, la colonne du benzène ne vérifie pas cette règle. Là les pouvoirs rotatoires se déplacent au contraire vers la gauche. Mais on sait que le benzène est, en ce qui concerne les pouvoirs rotatoires, ce qu'on pourrait appeler *un solvant perturbateur*, c'est-à-dire agissant sur ces pouvoirs. En outre, les valeurs de $(\alpha)_D$ pour un même corps dans l'alcool et dans l'acétone ont été très rapprochées l'une de l'autre et très éloignées au contraire de celle qu'a fournie la solution benzénique.

Les naphtyluréthanes de ces éthers conduisent à la même constatation. Ici, malheureusement, ces composés se sont trouvés être si peu solubles dans l'alcool à 95°, qu'il a fallu, pour les naphtyluréthanes des tartrates d'éthyle et de propyle, renoncer à la mesure du pouvoir rotatoire dans ce solvant et, pour les dérivés méthylique et isobutylique, se contenter de concentrations à 0,50 pour 100, c'est-à-dire de lectures polarimétriques faibles, c'est-à-dire moins précises. En milieu benzénique les concentrations ont été aussi de 0,50 pour 100 environ et en milieu acétonique d'environ 2 pour 100.

Naphtyluréthanes du :	Valeurs de $(\alpha)_D$. Alcool à 95°.	Acétone.	Benzène.
	°	°	°
Tartrate de méthyle	—24,4	—26,45	—107,25
» d'éthyle	»	—12,6	—74,8
» de propyle	»	—4,15	—55,3
» d'isobutyle	—7,45	—3,15	—53,5

On voit qu'ici encore l'alourdissement progressif du radical alcoolique quand on passe du méthyle à l'isobutyle a diminué négativement dans l'alcool et dans l'acétone le pouvoir rotatoire lévogyre de ces corps, c'est-à-dire a *déplacé ce pouvoir vers la droite*. Cette fois $(\alpha)_D$ dans le benzène a varié dans le même sens que pour les deux autres solvants, mais l'action spéciale du benzène se fait sentir encore dans les valeurs absolues beaucoup plus considérables de $(\alpha)_D$.

En ce qui concerne enfin les menthyluréthanes de ces éthers, on a réuni ci-dessous les valeurs de $(\alpha)_D$ pour des concentrations voisines de 1 pour 100 :

Menthyluréthanes du :	Valeurs de $(\alpha)_D$. Alcool à 95°.	Acétone.	Benzène.
	°	°	°
Tartrate de méthyle	—94,8	—91,4	—90,5
» d'éthyle	—77,7	—74,6	—72,5
» de propyle	—66,7	—66,4	—61,7
» d'isobutyle	—58,1	—60,8	—54,5

Ici on voit donc que, du méthyle à l'isobutyle, le poids croissant du radical alcoolique a déplacé les valeurs de $(\alpha)_D$ vers la droite. Notons encore que pour chaque uréthane $(\alpha)_D$ a pris des valeurs très voisines dans les trois solvants, même dans le benzène.

Influence des radicaux substitués dans les oxhydriles alcooliques de l'acide tartrique. — Voyons

maintenant l'influence exercée sur le pouvoir rotatoire par l'addition aux éthers tartriques de 2^{mol} d'isocyanate de phényle, de naphtyle, de menthyle :

	Valeurs de $(\alpha)_D$.		
	Alcool à 95°.	Acétone.	Benzène.
Tartrate de méthyle copulé avec :			
L'isocyanate de phényle.	— 59°,3	— 63°,8	»°
» de naphtyle.	— 24,4	— 26,45	— 107,25
» de menthyle.	— 94,8	— 91,4	— 90,5
	Alcool à 95°.	Acétone.	Benzène.
Tartrate d'éthyle copulé avec :			
L'isocyanate de phényle.	— 53,5	— 52,9	— 30,55
» de naphtyle.	»	— 12,6	— 74,8
» de menthyle.	— 73,7	— 74,6	— 72,5
Tartrate de propyle copulé avec :			
L'isocyanate de phényle.	— 45,9	— 41,1	— 33,5
» de naphtyle.	»	— 4,15	— 55,3
» de menthyle.	— 66,7	— 66,4	— 61,7
Tartrate d'isobutyle copulé avec :			
L'isocyanate de phényle.	— 39,8	— 40,5	— 40,8
» de naphtyle.	— 7,45	— 3,1	— 53,5
» de menthyle.	— 58,1	— 60,7	— 54,35

Laissons de côté pour l'instant les résultats relatifs aux menthyluréthanes, où à l'action produite par l'introduction du radical menthyle dans la molécule s'ajoute l'effet du pouvoir rotatoire propre de ce radical, et occupons-nous d'abord de l'action produite par l'addition des isocyanates de phényle et de naphtyle qui sont dénués de pouvoir rotatoire. Là, nous voyons que dans l'alcool et

dans l'acétone l'addition de l'isocyanate de naphtyle, dont 2^{mol} pèsent $2 \times 169 = 338$, déplace le pouvoir rotatoire vers la droite plus que ne fait l'isocyanate de phényle, dont 2^{mol} ne pèsent que $2 \times 119 = 238$. Dans l'acétone, par exemple, les différences sont régulièrement de près de 40° quand on passe de la phényluréthane à la naphtyluréthane. Pour les solutions alcooliques le résultat est moins net, la faible solubilité des naphtyluréthanes étudiées dans l'alcool m'ayant obligé, comme je l'ai déjà dit, de laisser des lacunes dans ce Tableau ; mais le sens du phénomène est visiblement le même que dans l'acétone.

L'addition d'un radical plus lourd aux oxhydriles alcooliques de l'acide tartrique a donc déplacé le pouvoir rotatoire vers la droite, et nous ajouterions ici que ce résultat est conforme à la loi de Guye, si dans un précédent Chapitre nous n'avions déjà fait remarquer combien fortuit paraît être un tel accord (p. 373).

Quant aux valeurs de $(\alpha)_D$ dans le benzène, on n'ajoutera rien à ce qui a été dit déjà quant aux irrégularités qu'elles présentent.

Passons maintenant à l'isocyanate de menthyle. Ce corps est lévogyre, $(\alpha)_D = -61°,8$ en solution à 3,93 pour 100 dans le benzène, et sa molécule pèse 181. 2^{mol} de ce corps pèsent donc 362, tandis que 2^{mol} d'isocyanate de phényle et de naphtyle pèsent respectivement 238 et 338. Remarquons les deux poids 362 et 338 ; ils sont assez voisins l'un de l'autre pour qu'on puisse admettre que l'action exercée dans la molécule de l'uréthane par le *poids* de ces deux corps est à peu près la même. Les différences observées entre les valeurs de $(\alpha)_D$ quand on passe des naphtyluréthanes aux menthyluréthanes traduiraient donc l'influence exercée par le pouvoir rotatoire de l'isocyanate de menthyle sur le pouvoir rotatoire total de la molécule dont il fait partie. Ces différences sont les suivantes pour les solutions dans l'acétone :

Uréthanes du :	Valeurs de $(\alpha)_D$. Naphtyluréthane.	Menthyluréthane.	Différence.
	°	°	°
Tartrate de méthyle.....	—26,45	—91,4	65
» d'éthyle........	—12,6	—74,6	62
» de propyle......	— 4,15	—66,4	62
» d'isobutyle......	— 3,1	—60,8	57

En solution alcoolique, je ne puis calculer que deux de ces différences, pour la raison déjà dite (p. 401).

Elles sont :

Uréthanes du :	Naphtyluréthane.	Menthyluréthane.	Différence.
	°	°	°
Tartrate de méthyle.....	—24,4	—94,8	70
» d'isobutyle......	— 7,45	—58,1	51

Or, voici le pouvoir rotatoire de l'isocyanate de menthyle en solution dans l'acétone et dans l'alcool. Pour ce dernier solvant on peut craindre une action chimique de l'isocyanate sur le véhicule, mais la réaction de ces deux corps l'un sur l'autre me paraît être pratiquement nulle dans les limites de durée d'une telle détermination. Toutefois je reconnais que l'objection d'une action chimique entre l'isocyanate et l'alcool peut m'être opposée ici.

Solution dans l'acétone :

$$l = 2, \quad c = 3,9144, \quad \alpha = -4^\circ 43', \quad (\alpha)_D = -60^\circ,23.$$

Solution dans l'alcool à 95° :

$$l = 2, \quad c = 4,0560, \quad \alpha = -4^\circ 42', \quad (\alpha)_D = -57^\circ,93.$$

On voit donc que ces résultats concordent sensiblement avec les différences inscrites dans la dernière colonne des deux Tableaux qui précèdent et que, dans la menthyluréthane, l'isocyanate de menthyle paraît, d'une part, avoir déplacé vers la droite par le fait de son poids le pouvoir rotatoire de la molécule et, d'autre part, avoir reporté ce pouvoir vers la gauche de toute la valeur de son propre pouvoir.

CHAPITRE IV.

Action de l'isocyanate de menthyle sur quelques acides aminés.

L'action d'un isocyanate aromatique sur les acides aminés a été essayée d'abord par B. Kühn ([1]), qui s'est servi de l'isocyanate de phényle et qui a préparé, par exemple, avec l'acide *m*-aminobenzoïque, l'acide uréidique correspondant :

$$C^6H^4\begin{cases}NH^2\\COOH\end{cases} + CONC^6H^5 = \underbrace{C^6H^4\begin{cases}NHCONHC^6H^5\\COOH\end{cases}}_{\text{Ac. phényluréidobenzoïque.}}$$

Mais avec d'autres acides les résultats obtenus se montraient irréguliers et ne semblaient pas présenter le caractère de généralité que, *a priori*, on pouvait attendre d'une réaction de cette nature. Ce ne fut qu'à partir du moment où C. Paal ([2]) modifia d'une manière heureuse, en même temps qu'il la simplifiait considérablement, la technique de l'opération (*voir* plus loin) que la question apparut d'une part, au point de vue théorique, comme une caractéristique très générale des acides aminés, et d'autre part, au point de vue pratique, comme un moyen très précieux pour isoler ou caractériser ces acides, car un très grand nombre d'entre ces produits d'addition de l'isocyanate de phényle avec ces acides aminés sont remarquables par leur facile cristallisation, et de plus beaucoup de ces produits donnent des hydantoïnes (*voir* plus loin) qui cristallisent aussi très bien.

Pour ces raisons, l'isocyanate de phényle est devenu

([1]) B. Kühn, *D. chem. Ges.*, t. XVII, 1884, p. 2880, et t. XVIII, p. 1476.

([2]) C. Paal, *D. chem. Ges.*, t. XXVII, p. 974.

dans la chimie des acides aminés un réactif très employé, et son importance s'est naturellement accrue de l'intérêt sans cesse croissant qu'assure à ces acides leur rôle essentiel dans la constitution des matières protéiques et des corps qui en dérivent (albumoses, peptones, polypeptides), et par conséquent dans toute la physiologie de la nutrition azotée. L'isocyanate de phényle a été combiné successivement au glycocolle et à l'alanine par C. Paal (1), à la *r*-leucine par E. Fischer (2), à la *d*-phénylalanine par E. Fischer et Mouneyrat (3), à la sérine et à l'acide α-amino-γ-oxyvalérianique par E. Fischer et H. Leuchs (4), à la *l*-asparagine, l'acide *l*-aspartique, à la taurine et à la tyrosine par C. Paal et G. Zittelmann (5), et je ne cite ici que les acides aminés qui touchent à l'étude des protéiques.

Ainsi que je l'ai déjà signalé plus haut, on a préparé, à partir de quelques-uns de ces acides, et par l'action de l'acide chlorhydrique à chaud, les phénylhydantoïnes correspondantes (6), qui souvent sont très bien cristallisées.

L'isocyanate de phényle apparaissant comme un réactif précieux pour l'étude des acides aminés, on a été conduit naturellement à essayer encore d'autres isocyanates, et ici l'on en a employé systématiquement qui fussent à radical aromatique aussi lourd que possible.

Déjà, en effet, l'étude des corps sucrés avait montré que les hydrazones, difficilement solubles et se prêtant

(1) C. Paal, *D. chem. Ges.*, t. XXVII, 1884, p. 974.

(2) E. Fischer, *D. chem. Ges.*, t. XXXIII, 1900, p. 2381.

(3) E. Fischer et Mouneyrat, *D. chem. Ges.*, t. XXXIII, 1900, p. 2386.

(4) E. Fischer et H. Leuchs, *D. chem. Ges.*, t. XXXV, 1902, p. 3787.

(5) C. Paal et G. Zittelmann, *D. chem. Ges.*, t. XXXVI, 1903, p. 3337.

(6) Mouneyrat, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXV, 1901, p. 556. — C. Paal et G. Zittelmann, *loc. cit.*

par suite, commodément à la séparation des sucres, sont d'autant plus nombreuses que le poids moléculaire du reste hydrazinique est plus élevé. La même observation avait été faite aussi avec un groupe d'autres réactifs, celui des chlorures, des acides benzène-sulfonique et β-naphtalène-sulfonique, le second donnant souvent avec les acides aminés des combinaisons peu solubles, là où la combinaison sulfobenzénique est au contraire soluble, c'est-à-dire se prête mal à une séparation (1).

C'est en partant de la même idée théorique que M. Siegfried (2) a montré que l'on peut employer avec succès, pour la diagnose des acides aminés, le chlorure de l'acide 4-nitrotoluène-2-sulfonique qui donne, avec le glycocolle, l'alanine, l'acide glutamique, des dérivés remarquables par leur faible solubilité, leur aptitude à la cristallisation et la netteté de leur point de fusion. Enfin, c'est encore pour la même raison que O. Hingsberg (3) a employé pour la diagnose des amines le chlorure de l'acide β-anthraquinone-sulfonique.

Il y avait donc lieu d'espérer qu'en introduisant dans l'isocyanate des radicaux aromatiques plus lourds que le phényle, on étendrait le champ d'utilisation de ce réactif dans l'étude et la séparation des acides aminés. C'est ce qu'ont fait Neuberg et Manasse (4), Neuberg et Rosenberg (5) en employant l'isocyanate d'α-naphtyle, dont ils ont préparé les produits d'addition avec un certain nombre d'acides aminés provenant des matières albuminoïdes.

C'est presque en même temps que MM. Neuberg

(1) E. Fischer et P. Bergell, *D. chem. Ges.*, t. XXXV, 1902, p. 3779.
(2) Siegfried, *Zeit. physiol. Chem.*, t. XLIII, 1904, p. 69.
(3) Hingsberg, *D. chem. Ges.*, t. XXXIII, p. 3526.
(4) Neuberg et Manasse, *D. chem. Ges.*, t. XXXVIII, 1905, p. 2359.
(5) Neuberg et Rosenberg, *Biochem. Zeitschr.*, t. V, 1907, p. 456.

et Manasse, dont le travail sur l'isocyanate de naphtyle n'avait pas encore paru en ce moment, que j'ai préparé de mon côté l'isocyanate de menthyle [1], dont le radical aromatique est non seulement plus lourd encore que le naphtyle, mais encore doué du pouvoir rotatoire, et je comptais étudier l'action de cette carbimide non seulement sur les acides aminés, mais encore sur des alcools ou des corps à fonction alcoolique. J'ignorais à ce moment que le même isocyanate actif avait déjà été préparé par MM. Neville et Pickard [2], qui l'avaient fait agir sur un certain nombre d'alcools. D'ailleurs, ces chimistes eux-mêmes avaient été, dans une certaine mesure, précédés dans cette voie par MM. Forster et Attwell [3], qui avaient obtenu un isocyanate actif, la bornylcarbimide, en traitant la bornylcarbamide par le nitrite de sodium.

J'ai donc arrêté l'étude des produits d'addition de l'isocyanate de menthyle avec les alcools, la plupart de ceux que j'avais obtenus se trouvant déjà décrits dans le travail de MM. Neville et Pickard, et je n'en conserverai dans ce Chapitre que deux : la menthyluréthane du triméthylcarbinol, et celle du lactate d'éthyle. Le reste de ce Chapitre sera consacré à l'étude des produits d'addition de l'isocyanate de menthyle avec un certain nombre d'acides aminés.

I. — Préparation de l'isocyanate de menthyle.

L'isocyanate de menthyle qui m'a servi dans le cours de ce travail a été préparé d'après la méthode de M. Vittenet [4], qui consiste à faire bouillir doucement

---

(1) C. Vallée, Société chim. de Paris, Section de Lille, séance du 18 juillet 1905.

(2) Neville et Pickard, *Journal of the chem. Soc.*, t. I, 1904, p. 685.

(3) Forster et Atwell, *Proceedings*, t. XX, 1904, p. 91; *Journal of the chem. Soc.*, t. II, 1904, p. 1188.

(4) Vittenet, *Thèse de la Fac. des Sciences*, Paris, 1900, p. 17.

le chlorhydrate de l'amine aromatique, donc dans l'espèce le chlorhydrate de menthylamine, avec un excès d'oxychlorure de carbone dissous dans du benzène ou du toluène.

J'ai légèrement modifié ce procédé de la manière que voici. Lorsqu'on chauffe, comme le fait Vittenet, la solution commerciale d'oxychlorure de carbone au réfrigérant ascendant avec la base aromatique, on perd des quantités considérables du gaz chloroxycarbonique qui bientôt cesse d'être présent en quantité suffisante pour une bonne marche de la réaction. Pour obvier à cet inconvénient, j'ai opéré en tube scellé, en me servant du tube de Pfungst dans lequel je glissais un large tube en verre d'un diamètre un peu inférieur à celui du tube métallique. C'est ce tube qui reçoit la solution toluénique et le chlorhydrate de menthylamine. Cette façon de procéder m'a donné des rendements très satisfaisants (*voir* plus loin).

Voici maintenant quelques données relatives à la *préparation du chlorhydrate de menthylamine.*

Dans mes premiers essais je suis parti du menthol, qui était successivement transformé en menthone, menthonoxime et menthylamine. Le passage du menthol à la menthone s'effectue suivant le procédé de Bechmann [1], avec de très bons rendements; mais, la menthone étant aujourd'hui un produit commercial, j'ai finalement, pour plus de simplicité, choisi ce produit comme point de départ de la préparation.

La menthone a été transformée en menthonoxime par le procédé classique. Voici le détail d'une opération : 40^g de menthone ont été dissous dans 100^{cm^3} d'alcool à $90°$ et additionnés de 24^g de chlorhydrate d'hydroxylamine, puis de 30^g de bicarbonate de sodium. Après avoir laissé le mélange pendant 24 heures, on ajoute un grand

---

(1) Bechmann, *Liebig's Annal.*, t. CCL, 1889, p. 325.

excès d'eau, et le précipité qui s'est formé est essoré et dissous dans l'éther de pétrole. On filtre cette solution en laissant au fond du vase les quelques gouttes d'eau qui se sont séparées du liquide éthéré. Celui-ci est ensuite abandonné à l'évaporation lente, et l'oxime qui se dépose est débarrassée des dernières traces d'éther par un séjour de quelques heures dans le vide. Dans l'opération que je décris le rendement a été de $37^g,50$. En épuisant par de l'éther le liquide hydro-alcoolique on a encore gagné $3^g,80$ d'oxime, soit donc en tout $41^g,30$, ce qui fait 94 pour 100 du rendement théorique.

La *transformation de l'oxime en amine* a été faite suivant les indications de Kuthe [1] : 10^g d'oxime sont dissous dans 75^{cm^3} d'alcool absolu ; on porte à l'ébullition et l'on ajoute par petites portions 15^g de sodium. Après disparition du sodium, on distille dans la vapeur d'eau et le distillat additionné d'acide chlorhydrique est évaporé au bain-marie. Rendement : $10^g,50$ de chlorhydrate, soit $8^g,50$ de menthylamine, ce qui fait 93,4 pour 100 du rendement théorique. Par rapport à la menthone, le rendement final en menthylamine est donc de 87,8 pour 100.

Le chlorhydrate de menthylamine ainsi obtenu est, d'après Tutin et Kipping [2], un mélange de quatre isomères optiques ; mais trois de ces isomères n'existent qu'en faible quantité et, si l'on fait recristalliser le produit de l'eau, ces derniers restent dans les eaux mères. Tutin et Kipping donnent comme pouvoir rotatoire en solution aqueuse $-36°,6$ pour le chlorhydrate de menthylamine et $-28°$ pour le mélange de chlorhydrates. Le chlorhydrate de menthylamine brut que j'ai obtenu donnait comme pouvoir rotatoire en solution aqueuse

$$(\alpha)_D = -33°,45 \quad \text{avec} \quad l = 2, \quad c = 2,5156 \quad \text{et} \quad \alpha = -1°,41';$$

(1) Kuthe, *Liebig's Annal.*, t. CCLXXVI, 1893, p. 300.

(2) Tutin et Kipping, *Journal of the chem. Soc.*, t. LXXXV, 1904, p. 65.

le chlorhydrate purifié qui m'a servi à la préparation de l'isocyanate présentait comme pouvoir rotatoire

$$(\alpha)_D = -35^\circ,76 \quad \text{avec} \quad l = 2, \quad c = 2,5152, \quad \alpha = -1^\circ,48'.$$

J'ai déjà dit plus haut comment ce chlorhydrate a été transformé enfin en isocyanate de menthyle. Rendement : $87^g,8$ de menthylamine provenant de 100^g de menthone ont donné $81^g,3$ d'isocyanate de menthyle. Cet isocyanate est un liquide incolore, présentant une odeur aromatique spéciale ; il distille sous 16^{mm} à 108°.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,1986$; Volume d'azote : 14^{cm^3}; Température : 22°; Pression : $738^{mm},5$; N pour 100 : 7,92. Calculé pour $CONC^{10}H^{19}$: 7,73.

Pouvoir rotatoire.

Solution dans le benzène :

$$l = 2, \qquad c = 4,0804, \qquad \alpha = 5^\circ 3', \qquad (\alpha)_D = -61,89^\circ.$$

Redistillé à nouveau, ce même échantillon a donné comme pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = -61^\circ,76$.

II. — Action de l'isocyanate de menthyle sur des corps a fonction alcool.

Il était intéressant de faire agir cet isocyanate sur des corps divers contenant un oxhydrile alcoolique, d'abord parce que le poids moléculaire élevé du radical menthyle faisait espérer que l'on obtiendrait ainsi des corps bien cristallisés et caractéristiques (*voir* p. 407) et ensuite parce que le fait que cet isocyanate est actif rendait particulièrement intéressante son action sur des molécules actives elles-mêmes. A ce dernier point de vue j'ai déjà décrit dans un autre Chapitre, page 395, les menthyluréthanes de tartrates de méthyle, d'éthyle, de propyle et d'isobutyle. J'avais en outre commencé l'étude des men-

thyluréthanes d'autres corps alcooliques, notamment celle des alcools éthylique, benzylique, etc. Mais, lorsque j'ai eu connaissance du travail par lequel MM. Neville et Pickard ont pris possession de cette question, j'ai renoncé à en poursuivre plus longtemps l'étude et je me bornerai donc à décrire ici deux uréthanes, celle du triméthylcarbinol et celle du lactate d'éthyle, que MM. Neville et Pickard n'ont pas touchées.

MENTHYLURÉTHANE DU TRIMÉTHYLCARBINOL

$$\begin{array}{l}(CH^3)^2\\ \,|\\ C O.CONH\,C^{10}H^{19} = C^{15}H^{29}O^2N.\\ \,|\\ CH^3\end{array}$$

— La réaction s'effectue le mieux en chauffant les deux corps molécule à molécule au bain d'huile à 120°-125° pendant 30 minutes. Par refroidissement tout se prend en masse, et, en faisant recristalliser de l'alcool à 60 pour 100 et filtrant dans un entonnoir à filtration chaude, on obtient par refroidissement de jolies aiguilles prismatiques fondant à 112°.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,2540$, $0^g,2424$; Acide sulfur. N/4 neutr. : $3^{cm^3},95$, $3^{cm^3},75$; N pour 100 : 5,44, 5,41. Calculé pour $C^{15}H^{19}O^2N$: 5,49.

Pouvoir rotatoire.

Solution dans le toluène :

$l = 2,\quad c = 1,0390,\quad \alpha = -1°19',\quad (\alpha)_D = -55°,33.$

MENTHYLURÉTHANE DU LACTATE D'ÉTHYLE

$$\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ CHOCONH\,C^{10}H^{19} = C^{16}H^{29}O^4N.\\ |\\ CO^2C^2H^5\end{array}$$

— L'isocyanate de menthyle et l'éther lactique mélangés en proportions moléculaires sont additionnés de quelques

centimètres cubes de benzène et portés au bain d'huile à 130°, puis pour améliorer le résultat à 160° pendant 1 heure. Il arrive, en effet, que l'odeur d'isocyanate disparaît, mais la masse huileuse obtenue ne peut être amenée à cristallisation. Les résultats ont été, au contraire, bien meilleurs en opérant en présence d'un peu de sodium (*voir* p. 376).

L'éther lactique et l'isocyanate sont additionnés d'éther anhydre, puis de quelques centigrammes de sodium. On porte au bain-marie et au bout de 15 minutes la réaction est terminée, c'est-à-dire que l'odeur spéciale mais non irritante de l'isocyanate a disparu. Après filtration on abandonne l'éther à évaporation spontanée et l'on obtient un produit solide blanc que l'on fait recristalliser dans l'alcool à 80 pour 100. On peut aussi le redissoudre dans l'alcool à 95 pour 100 et ajouter à cette solution de l'eau jusqu'à trouble persistant. On obtient ainsi de beaux prismes droits à base carrée fondant à 77°,5. Les rendements sont excellents (au moins 75 pour 100), mais l'analyse a montré que ce produit n'est pas la menthyluréthane de l'éther. C'est la lactame qui dérive de cette uréthane par perte d'alcool d'après l'équation

$$\begin{matrix} CH^3.CHOCONHC^{10}H^{19} \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} CH^3.CHOCONC^{10}H^{19} \\ | \quad\quad / \\ CO\text{——} \end{matrix} + C^2H^5.OH.$$

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,3586$, $0^g,3858$; Acide sulfur. N/4 neutr. : $5^{cm^3},575$, $6^{cm^3},05$; N pour 100 : 5,44, 5,48. Calculé pour l'anhydride : 5,53.

On voit que l'isocyanate de menthyle se conduit comme l'isocyanate de phényle lorsqu'on le fait réagir sur l'éther lactique en milieu éthéré et en présence du sodium (*voir* p. 379).

III. — Action de l'isocyanate de menthyle sur quelques acides aminés.

Les acides aminés sur lesquels j'ai fait réagir l'isocyanate de menthyle sont les suivants ; j'indique chaque fois le sens du pouvoir rotatoire du composé :

1° Alanine racémique;
2° Acide phénylaminoacétique racémique;
3° Phénylalanine racémique;
4° Acide aspartique gauche;
5° » » racémique;
6° » glutamique droit;
7° Leucine naturelle ou gauche;
8° » racémique.

Pour préparer ces produits d'addition menthylés des acides aminés, on s'est servi de la méthode de Paal en la modifiant un peu suivant les circonstances.

Avec l'isocyanate de phényle voici comment Paal opère. Il dissout l'acide dans la quantité théorique de soude en ajoutant assez d'eau pour avoir une solution au dixième environ. On introduit le liquide dans un ballon ou un flacon bouché à l'émeri et l'on y verse par petites portions l'isocyanate, en agitant chaque fois et en refroidissant, si l'on opère sur des quantités un peu considérables. Lorsque tout l'isocyanate est employé et que l'odeur de ce corps a disparu, on filtre pour éliminer un peu de diphénylurée qui s'est formée par suite de l'action secondaire du réactif sur l'eau, et l'on précipite l'acide cherché par addition de la quantité calculée d'acide sulfurique étendu.

Avec l'isocyanate de menthyle on peut opérer de même, sauf que l'on peut ajouter d'un seul coup tout le réactif. La réaction est en effet beaucoup plus lente, et elle dure, non pas quelques minutes comme pour l'isocyanate de phényle, mais quelques heures. Il est commode de secouer

pendant ce temps le flacon à réaction à l'aide d'une machine. Après 10 à 12 heures on filtre pour éliminer un peu de dimenthylurée, et l'on précipite par la quantité calculée d'acide sulfurique étendu. On dira chemin faisant les quelques modifications que ce procédé a dû subir ici ou là. Un mot encore sur la nomenclature adoptée pour ces dérivés. De plus en plus les auteurs allemands désignent ces dérivés en mettant simplement devant le nom de l'acide aminé celui de l'isocyanate, et ils écrivent par exemple : « Naphtylisocyanat-alanine », appellation qu'il serait difficile de transformer telle quelle en français. J'ai donc préféré conserver ici la nomenclature qui fait de ces corps des acides uréidiques. Exemple :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^3-CH.COOH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad NH^2 \end{array}}_{\text{Alanine.}} + CONC^{10}H^{19} = \underbrace{\begin{array}{l} CH^3.CH-COOH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad NHCONHC^{10}H^{19} \end{array}}_{\text{Acide menthyl-uréidopropionique.}}.$$

Alanine et isocyanate de menthyle. — On introduit dans un flacon $4^g,50$ d'alanine racémique, 50^{cm^3} de soude normale et 9^g d'isocyanate de menthyle, et l'on secoue le tout à l'aide d'une petite machine à agitation continue pendant 10 heures, temps nécessaire pour faire disparaître toute odeur. Le liquide est alors louche et surmonté d'une mousse abondante très tenace. Aussi, avant de précipiter l'acide uréidique par un acide, est-il avantageux d'épuiser le liquide par un peu d'éther, qui dissout le peu de dimenthylurée qui s'est formée, fait tomber la mousse et enlève aussi parfois de petites quantités d'isocyanate qui ne sont pas entrées en réaction. Le liquide aqueux limpide, séparé de l'éther, puis additionné de 50^{cm^3} d'acide sulfurique normal, laisse précipiter une huile qui se fige rapidement en cristaux. Le précipité, essoré, lavé avec un peu d'eau distillée, puis séché, pèse $11^g,50$. Bien qu'il soit

d'apparence très belle, il doit être encore purifié avec soin, ce qui entraîne une perte d'environ 50 pour 100. A cet effet on le dissout dans de l'alcool à 95 pour 100, puis on ajoute de l'eau jusqu'à opalescence. Après quelques instants d'agitation il se fait une abondante cristallisation de fines aiguilles réunies en étoiles. On peut aussi purifier le produit en le faisant passer par l'eau bouillante; $2^g,80$ de produit brut jetés dans 1^l d'eau bouillante fournissent, après filtration et repos de 24 heures, $1^g,35$ de très belles aiguilles soyeuses.

Les cristaux fournis par l'eau ou par l'alcool fondent les uns et les autres à 160°. Ils sont peu solubles dans l'éther, moins solubles encore dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,1400$, $0^g,1450$; Acide sulfur. N/4 neutr. : $4^{cm^3},05$, $4^{cm^3},20$; N pour 100 : 10,12, 10,13. Calculé pour $C^{14}H^{26}O^3N^2$.

Acidité. — Matière : $0^g,1572$; Soude N/4 employée : $2^{cm^3},3$; N/4 Soude calculée pour $C^{14}H^{25}O^3N^2Na \cdot 2^{cm^3},3$.

Ce corps est donc bien l'acide cherché, à savoir l'acide menthyluréidopropionique

$$\begin{array}{l} CH^3.CH.COOH \\ \quad | \\ NHCONHC^{10}H^{19} \end{array} = C^{14}H^{26}O^3N^2.$$

Détermination du pouvoir rotatoire.

Solution dans l'alcool à 95° :

$$l = 2, \quad c = 1,4464, \quad \alpha = -1°48', \quad (\alpha) = -62°,21,$$
$$\alpha = -1°47', \quad (\alpha)_D = -61°,63,$$
$$(\alpha)_D = -61°,91.$$

Acide phénylaminoacétique et isocyanate de menthyle. — On a mis en présence 5^g d'acide phénylaminoacétique, $33^{cm^3},3$ de solution normale de soude, 6^g d'isocyanate de menthyle et l'on a soumis à l'agitation

mécanique pendant 12 à 15 heures. On lave alors l'éther, et l'on continue l'opération comme pour les corps précédents. L'évaporation de l'éther donne un produit pulvérulent bien sec. Signalons ici que l'éther de lavage de la solution sodique a donné par évaporation quelques cristaux à odeur d'anis prononcée. Ici la purification a été obtenue par dissolution dans l'alcool à 95 pour 100 et addition d'eau jusqu'à apparition d'un louche. Après 12 heures il s'est déposé des cristaux dont on s'est servi dans les opérations ultérieures pour amorcer la précipitation. Celle-ci est alors achevée en 2 ou 3 heures. Les eaux mères présentent l'odeur d'anis déjà signalée plus haut. Les cristaux obtenus sont formés de petits prismes réunis en étoiles; ils fondent à 161°, après plusieurs purifications.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,2664$, $0^g,2606$; Acide sulfur.: N/4 neutr. : $6^{cm^3},35$, $6^{cm^3},25$; N pour 100 : 8,34, 8,39. Calculé pour $C^{19}H^{28}O^3N^2$: 8,43.

Ce corps a donc la composition du produit d'addition cherché, c'est-à-dire de l'*acide menthyluréidophénylacétique*

$$\begin{array}{l} C^6H^5.CH.COOH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad NHCONHC^{10}H^{19} \end{array} = C^{19}H^{28}O^3N^2.$$

Il est soluble dans l'alcool, l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole.

Pouvoir rotatoire.

Solution dans l'alcool à 95° :

$$l = 2, \quad c = 0,7702, \quad \alpha = -1°4', \quad (\alpha)_D = -69°,23.$$

Phénylalanine racémique et isocyanate de menthyle. — On fait un mélange de $5^g,50$ de phénylalanine avec 34^{cm^3} d'une solution normale de soude, 6^g d'isocyanate de menthyle, et l'on secoue à l'agitateur mécanique pendant

12 heures. La liqueur sodique est ensuite épuisée par l'éther, puis traitée comme dans les opérations précédentes.

Par évaporation de l'éther on obtient un produit pulvérulent qu'on lave d'abord avec un peu d'éther de pétrole. On le dissout ensuite dans de l'alcool à 95 pour 100, on ajoute de l'eau jusqu'à louche et l'on abandonne à cristallisation pendant plusieurs jours. Si l'on dispose de cristaux provenant d'une opération antérieure, on s'en sert pour amorcer la cristallisation, qui s'achève alors en quelques heures. Une nouvelle cristallisation dans l'alcool à 95 pour 100 avec addition d'eau jusqu'à louche, ou directement dans l'alcool à 45 pour 100, fournit des cristaux en longues aiguilles, tout à fait purs et fondant à 176°-177°.

Les déterminations ci-après montrent que ce corps est l'acide β-phényl-α-menthyluréidopropionique

$$\begin{array}{l} C^6H^5.CH^2.CH.COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad NHCONHC^{10}H^{19} \end{array} = C^{20}H^{30}O^3N^2.$$

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,3086$, $0^g,3050$: Acide sulfur. N/4 neutr. : $6^{cm^3},975$, $7^{cm^3},05$; N pour 100 : 7,91, 8,09. Calculé pour $C^{20}H^{30}O^3N^2$: 8,09.

Détermination de l'acidité. — Matière : $0^g,2507$; Soude N/10 neutr. : $7^{cm^3},25$; Soude N/10 calculée pour $C^{20}H^{29}O^3N^2Na$: $7^{cm^3},24$.

Pouvoir rotatoire.

Solution dans l'alcool à 95 pour 100 :

$$l = 2, \qquad c = 0,8868, \qquad \alpha = -15', \qquad (\alpha)_D = -14°,8.$$

Acide aspartique inactif et isocyanate de menthyle. — L'acide aspartique inactif a été préparé en racémisant, d'après Michael et Wing (1), l'acide actif du commerce en

(1) MICHAEL et WING, *D. chem. Ges.*, t. XVII, p. 2984.

présence de l'acide chlorhydrique. Comme MM. Michael et Wing ne donnent que très peu d'indications sur le mode opératoire, je décrirai ici avec quelques détails celui que j'ai adopté après quelques tâtonnements et qui m'a donné de très bons résultats. 5^g d'acide aspartique gauche sont additionnés de $6^{cm^3},5$ d'acide chlorhydrique à 21 d'HCl pour 100 (14° B.) et sont chauffés en tube scellé pendant 3 heures à 180° au bain de Wurtz. Puis le contenu du tube augmenté des eaux de lavage est concentré au bain-marie et abandonné à cristallisation. On obtient ainsi une purée de cristaux qui, essorés et séchés, pèsent $4^g,75$.

On les dissout dans 50^{cm^3} d'eau distillée, on en prélève la moitié qu'on neutralise avec soin à l'acide de la solution concentrée d'ammoniaque pure du commerce étendue de moitié et en se servant du papier de tournesol, puis on rajoute l'autre moitié du liquide. Par agitation, on provoque rapidement l'apparition d'un précipité pulvérulent qu'on essore au bout de quelques heures et qu'on pèse après dessiccation, $2^g,85$. Les eaux mères fournissent un deuxième jet de $1^g,35$, soit en tout $4^g,20$ qu'on fait encore recristalliser de 50^{cm^3} d'eau chaude. On recueille ainsi un premier jet très pur pesant $3^g,25$ et formé de petits cristaux lourds en prismes à base rhombe. 1^g de ce corps dissous dans 25^{cm^3} d'acide chlorhydrique normal ne donne aucune déviation au polarimètre. C'est sur cet acide qu'on fait réagir l'isocyanate de menthyle.

On mêle dans un flacon $5^g,32$ d'acide, $7^g,34$ d'isocyanate, 80^{cm^3} de soude normale, et l'on secoue à l'agitateur mécanique pendant 12 heures, puis on lave la solution avec un peu d'éther, et, après décantation de l'éther, on ajoute de l'acide sulfurique en léger excès, soit 85^{cm^3}. L'acide qui se précipite est enlevé par agitation avec de l'éther, et celui-ci, après avoir été lavé avec un peu d'eau, est abandonné à évaporation. On obtient ainsi un

produit à éclat vitreux cassant. Rendement brut : 11,40. Il est arrivé parfois, dans d'autres préparations, que l'éther n'a abandonné par évaporation qu'une masse poisseuse; mais en ajoutant de l'éther de pétrole on a obtenu après quelques heures une masse friable et pulvérisable.

La purification de ce produit brut est assez difficile, car il est très soluble dans tous les solvants organiques. L'alcool à 60 pour 100 le dissout aussi facilement et l'addition d'eau faite avec ménagement ne sépare qu'une huile. Il faut avoir recours à la recristallisation dans l'eau tout au moins pour une première purification. Des essais de cristallisation avec ce solvant ont montré qu'on obtient un produit à point de fusion d'autant plus élevé qu'on se fait une solution moins concentrée. Ainsi, une solution à 0,85 pour 100 laisse précipiter un produit fondant à 144°, tandis qu'avec une solution à 0,50 pour 100 le point de fusion monte aussitôt à 165°. On projette donc 5^g de produit brut fondant à 133°-142° dans 1000^{cm^3} d'eau bouillante et l'on cesse de suite l'action de la chaleur. Le précipité apparaît bientôt sous la forme de cristaux en aiguilles, rassemblées en étoiles avec l'aspect de têtes de chardons, et, après quelques heures, on peut essorer le précipité formé. On en recueille ainsi $1^g,65$ fondant à 164°-165°. Une deuxième cristallisation dans les mêmes conditions de dilution fait monter le point de fusion à 170°-171°. Corrélativement, on constate qu'à mesure que le point de fusion s'élève et que le corps devient plus pur, le pouvoir rotatoire diminue; ainsi $(\alpha)_D$ est égal à $-50,49$ avec le corps fondant à 144°-145° et $-42,27$ avec le corps fondant à 165°.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,1849$; Acide sulfur. N/4 neutr. : $4^{cm^3},65$; N pour 100 : 8,80. Calculé pour $C^{15}H^{26}O^5N^2$: 8,91.

Le corps a donc bien la composition de l'acide men-

thyluréidosuccinique

$$\begin{array}{l} COOH.CH^2.CH.COOH \\ \qquad\qquad\;| \\ \qquad\quad NHCONHC^{10}H^{19} \end{array} = C^{15}H^{26}O^5N^2.$$

Pouvoir rotatoire.

Solution dans l'alcool à 95 pour 100 :

$l = 2, \quad c = 0,9816, \quad \alpha = -50', \quad (\alpha)_D = -42°,75.$

Acide aspartique gauche et isocyanate de menthyle. — L'acide dont je suis parti contenait 10,53 d'azote (théorie 10,52) et présentait en solution à 4 pour 100 avec 3,65 pour 100 d'acide chlorhydrique un pouvoir rotatoire de $(\alpha)_D = -25°,98$. E. Fischer (1) indique $(\alpha)_D = 26°,47$ pour une solution à 8,81 pour 100.

Nous avons mis en présence 6g,65 d'acide, 9g,05 d'isocyanate de menthyle et 100cm³ de soude normale. On soumet à l'agitation continue pendant 18 heures ; après ce laps de temps tout l'isocyanate étant entré en réaction, on acidifie par l'acide sulfurique et l'on épuise par l'éther. L'éther abandonne après évaporation une masse cristalline pesant 15g. On la purifie en la dissolvant dans de l'alcool à 60 pour 100, puis ajoutant de l'eau peu à peu jusqu'à louche commençant. Il se précipite alors de beaux cristaux aiguillés, groupés en étoiles. On obtient aussi de belles aiguilles, plus longues encore et plus soyeuses, en faisant des recristallisations dans l'eau bouillante à des concentrations voisines de 1 pour 500. La cristallisation ne commence alors qu'après quelques heures. Le point de fusion du corps monte ainsi jusqu'à 182°.

Dosage de l'azote. — Matière : 0g,2447, 0g,2152 ; Acide sulfur. N/4 neutr. : 6cm³,1, 5cm³,45 ; N pour 100 : 8,72, 8,86. Calculé pour $C^{15}H^{26}O^5N^2$: 8,91.

(1) Fischer, *D. chem. Ges.*, t. XXXII, 1899, p. 2464.

Détermination de l'acidité. — Matière : $0^g,1532$; Soude N/4 neutr. : $3^{cm^3},92$; Soude N/4 calculée pour $C^{15}H^{24}O^5N^2Na^2$: $3^{cm^3},90$.

Ce corps est donc bien l'acide menthyluréidosuccinique, isomère du précédent. Il est très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau chaude comme on vient de le voir, et peu soluble dans l'éther de pétrole, le benzène, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Pouvoir rotatoire.

Solution dans l'alcool à 95 pour 100 :

1° $l = 2$, $c = 1,5944$, $\alpha = -50'$, $(\alpha)_D = -26°$,
2° $l = 2$, $c = 1,5136$, $\alpha = -46'$, $(\alpha)_D = -25°,31$.

Acide glutamique droit et isocyanate de menthyle. — Ce produit d'addition a été préparé exactement comme le précédent et l'éther évaporé a abandonné une masse cristalline sèche qu'on a purifiée par des recristallisations répétées dans l'eau bouillante; 10^g de produit brut sont projetés dans 2000^{cm^3} d'eau bouillante, puis on filtre en se servant d'un entonnoir à filtration chaude; par refroidissement on obtient ainsi $7^g,70$ d'un produit bien cristallisé en aiguilles et dont une nouvelle recristallisation fixe le point de fusion à 161°.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,2714$, $0^g,1553$; Acide sulfur. N/4 neutr. : $6^{cm^3},5$, $3^{cm^3},725$; N pour 100 : 8,38, 8,39. Calculé pour $C^{16}H^{28}O^5N^2$: 8,53.

Détermination de l'acidité. — Matière : $0^g,2688$; Soude N/4 neutr. : $6^{cm^3},55$; Soude N/4 calculée pour $C^{16}H^{26}O^5N^2Na^2$: $6^{cm^3},55$.

Ce corps présente donc bien la composition du produit d'addition cherché, c'est-à-dire de l'acide menthyluréidoglutarique

$$\begin{array}{l} COOH.CH^2.CH^2.CH.COOH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad NHCONHC^{10}H^{19} \end{array} = C^{16}H^{28}O^5N^2.$$

Pouvoir rotatoire.

Solution dans l'alcool à 95 pour 100 :

$l = 2, \quad c = 1,4092, \quad \alpha = -1°16', \quad (\alpha)_D = -44°,93.$

Leucine gauche et isocyanate de menthyle. — On a mis en présence de $5^g,25$ de leucine gauche (leucine naturelle) 40^{cm^3} de soude normale et $7^g,25$ d'isocyanate de menthyle. Après une agitation mécanique de 12 heures, toute odeur d'isocyanate a disparu. Le mélange un peu trouble est éclairci par lavage avec un peu d'éther, puis précipité par 40^{cm^3} d'acide sulfurique normal. On épuise ensuite avec de l'éther qui, après lavage avec un peu d'eau, est abandonné à évaporation spontanée. Le produit brut ainsi obtenu est encore desséché dans le vide sulfurique; il est alors pulvérulent et pèse $10^g,80$. La purification de ce corps est assez difficile. Il faut faire, avec un mélange à parties égales d'éther et d'éther de pétrole, plusieurs lavages qui élèvent lentement le point de fusion jusqu'à 170°,5 et qui font que le corps cristallise maintenant très bien de l'alcool à 45 pour 100 en petits octaèdres groupés ensemble et fondant à 173°.

Toutefois cette purification entraîne des pertes considérables lors des lavages avec le mélange d'éther et d'éther de pétrole; les deux tiers du produit brut passent dans ce véhicule, d'où il est difficile de les extraire dans de bonnes conditions. On a amélioré un peu les rendements en dissolvant le produit brut dans de l'alcool à 95 pour 100, puis ajoutant de l'eau jusqu'à trouble persistant et puis entourant le récipient de glace. Les cristaux ainsi obtenus doivent subir une seconde fois le même traitement; 12^g de produit brut m'ont ainsi donné finalement $3^g,20$ de cristaux purs.

Le dosage ci-après montre qu'il s'agit bien de l'acide

α-menthyluréidoisobutylacétique

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH^2.\underset{\displaystyle NHCONHC^{10}H^{19}}{\underset{|}{CH}}.COOH = C^{17}H^{32}O^3N^2.$$

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,2012$; Acide sulfur. N/4 neutre : $5^{cm^3},15$; N pour 100 : 8,96. Calculé pour $C^{17}H^{32}O^3N^2$: 8,97.

Pouvoir rotatoire.

Solution dans l'alcool à 95 pour 100 :

1° Corps fondant à 170°,5 :

$l = 2, \quad c = 1,0822, \quad \alpha = -1°8', \quad (\alpha)_D = -52°,35;$

2° Corps fondant à 173° :

$l = 2, \quad c = 1,0676, \quad \alpha = -1°7', \quad (\alpha)_D = -52°,13.$

α-Menthyluréidoisobutylacétate d'éthyle

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH^2.\underset{\displaystyle NHCONHC^{10}H^{19}}{\underset{|}{CH}}.CO^2C^2H^5 = C^{19}H^{36}O^3N^2.$$

— J'ai achevé de caractériser l'acide uréidique précédent par l'analyse de son éther éthylique. A cet effet l'acide a été dissous dans l'alcool absolu et soumis à l'action d'un courant d'acide chlorhydrique sec. Après avoir chassé la plus grande partie de l'acide chlorhydrique au bain-marie, on reprend par l'éther, on lave à l'eau pour enlever l'acide chlorhydrique restant, et l'on abandonne l'éther à évaporation. Le produit obtenu est recristallisé de l'alcool à 45°. Le filtrat obtenu devient opalescent, puis il abandonne peu à peu des aiguilles prismatiques qu'on lave à l'éther de pétrole jusqu'à ce que le point de fusion se fixe à 198°.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,1843$; Acide sulfur. N/4 neutr. : $4^{cm^3},2$; N pour 100 : 7,97. Calculé pour $C^{19}H^{36}O^3N^2$: 8,23.

Pouvoir rotatoire.

Solution dans l'alcool à 95° :

$l = 2$, $c = 1,0012$, $\alpha = -1°9',5$, $(\alpha)_D = -57°,1$.

Leucine racémique et isocyanate de menthyle. — On agite pendant 20 heures, à l'agitateur mécanique, $5^g,25$ de leucine synthétique avec 40^{cm^3} de solution normale de soude et $7^g,25$ d'isocyanate de menthyle; puis le produit, lavé avec un peu d'éther, est traité par 40^{cm^3} d'acide sulfurique normal. On épuise ensuite avec de l'éther ordinaire, qui après lavage avec quelques centimètres cubes d'eau est abandonné à évaporation, et la dessiccation du résidu est terminée dans le vide. On obtient ainsi un produit bien blanc de belle apparence, mais encore impur. La purification paraît d'abord difficile, car à cet état le produit est très soluble dans l'éther, l'éther de pétrole, l'alcool fort ou aqueux, le benzène, l'acétone. Un essai de cristallisation de l'alcool à 30° ne donne par refroidissement qu'une huile, et un essai avec de l'alcool à 45° ne donne aucun résultat. Mais on constate qu'après traitement du produit par de l'eau bouillante, qui sans doute enlève quelques impuretés, le produit est devenu insoluble dans l'éther de pétrole, auquel il n'abandonne alors que des traces d'un corps huileux, et que redissous, après ce traitement, dans l'alcool à 45 pour 100 il se sépare cette fois en paillettes carrées fondant à 144°. Un autre mode de purification consiste à dissoudre dans l'alcool à 95 pour 100 et à ajouter de l'eau jusqu'à léger trouble. Après quelques jours de repos il se sépare des cristaux qui fondent à 144° et dont le point de fusion n'est pas modifié par une deuxième cristallisation.

Ce corps est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, insoluble dans l'éther de pétrole. C'est l'acide menthyluréidoisobutylacétique, isomère du précédent.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,1777$; Acide sulfur. N/4 neutr. : $4^{cm^3},5$; N pour 100 : 8,96. Calculé pour $C^{17}H^{32}O^3N^2$: 8,97.

Pouvoir rotatoire.

Solution dans l'alcool à 95 pour 100 :

$l = 2,\quad c = 1,0070,\quad \alpha = -1°5',5\text{-}1°6',\quad (\alpha)_D = -53°,66.$

α-Menthyluréidoisobutylacétate d'éthyle

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH - CH^2 - \underset{\vdots\atop NH.CONHC^6H^5.}{CH} - CO^2.C^2H^5$$

— 5^g d'acide menthyluréidoisocaproïque racémique sont additionnés de 50^{cm^3} d'alcool absolu, puis sont soumis à l'action d'un courant d'acide chlorhydrique sec, puis on évapore au bain-marie. Le résidu obtenu est lavé plusieurs fois par un peu d'éther de pétrole, puis l'on fait recristalliser de l'alcool à 45 pour 100. Le filtrat, d'abord opalescent, abandonne après quelque temps de belles aiguilles allongées, fondant à 198°.

Le lavage du produit brut à l'éther de pétrole facilite beaucoup la purification, mais il diminue le rendement. Toutefois le résidu abandonné par l'éther de pétrole après évaporation se prête à une nouvelle purification.

Dosage de l'azote. — Matière : $0^g,2000$; Acide sulfur. N/4 neutr.: $4^{cm^3},525$; N pour 100 : 7,92. Calculé pour $C^{19}H^{36}O^3N^2$: 8,23.

Pouvoir rotatoire.

Solution dans l'alcool à 95 pour 100 :

$l = 2,\quad c = 0,5700,\quad \alpha = -34',5,\quad (\alpha)_D = -50°,46.$

Il était intéressant de rapprocher les uns des autres les résultats relatifs aux pouvoirs rotatoires de ces corps. Voici d'abord ces pouvoirs rotatoires dans l'ordre où je les ai obtenus en solution alcoolique avec des concentrations variant de 1 à 1,5 pour 100. Rappelons au préalable que,

pour l'isocyanate de menthyle, on a

$$(\alpha)_D = -61°,89.$$

Acide.	°
Menthyluréidopropionique	—62,21
Menthyluréidophénylacétique	—69,23
β-phénylmenthyluréidopropionique	—14,18
Menthyluréidosuccinique (de l'acide aspartique racémique)......................................	—42,75
Menthyluréidosuccinique (de l'acide aspartique gauche)	—26
Menthyluréidoglutarique (de l'acide glutamique droit).	—44,93
α-menthyluréidoisobutylacétique (de la leucine racémique)......................................	—53,66
α-menthyluréidoisobutylacétique (de la leucine gauche).	—52,32

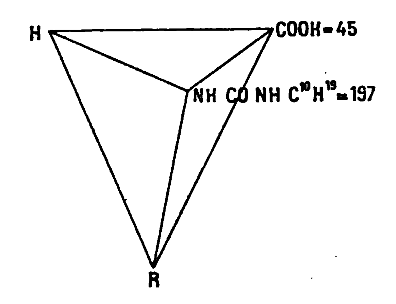
Essayons maintenant de classer ces résultats et occupons-nous d'abord de ceux d'entre ces acides obtenus par la fixation de l'isocyanate de menthyle sur des racémiques. Tous les acides étudiés se ramènent au type

$$\begin{array}{l} \quad\;\; NH.CONH.C^{10}H^{19} \\ \quad\;\; | \\ R - CH.COOH, \end{array}$$

formule dans laquelle R représente des radicaux dont voici les poids :

$$CH^3 = 15, \quad COOH.CH^2.CH^2 = 73,$$
$$(CH^3)^2CH.CH^2 = 57, \quad C^6H^5 = 77,$$
$$COOH.CH^2 = 59, \quad C^6H^5.CH^2 = 91.$$

La formule stéréochimique de ces acides est :



Au fur et à mesure que R devient de plus en plus lourd, on devrait obtenir, d'après la loi de Guye, des pouvoirs rotatoires de moins en moins lévogyres. Classons donc les acides uréidiques dérivés d'acides racémiques d'après les poids croissants de R et voyons dans quel ordre se rangent les valeurs de $(\alpha)_D$.

Acide.	R.	$(\alpha)_D$.
Menthyluréidopropionique	15	$-62°,21$
Menthyluréidoisobutylacétique	57	$-53,66$
Menthyluréidosuccinique	59	$-42,75$
Menthyluréidophénylacétique	77	$-69,23$
β-phénylmenthyluréidopropionique	91	-14

On voit que les corps sont bien, pour les trois premiers, de moins en moins lévogyres; puis le quatrième au contraire est plus lévogyre, et le cinquième l'est de nouveau moins. C'est donc la même irrégularité dans les résultats déjà constatée précédemment pour les tartrimides.

Faisons le même classement pour les acides uréidiques dérivés d'acides actifs.

		$(\alpha)_D$ pour l'acide	
Acide.	R.	menthyl-uréidique.	aminé initial.
Menthyluréidoisobutylacétique	51	$-52°,35$	
Menthyluréidosuccinique	59	$-26,0$	-4
Menthyluréidoglutarique	73	$-44,93$	$+10$

Ici encore il est impossible de saisir la moindre régularité et cette conclusion s'impose comme précédemment (p. 372), à savoir qu'il faut se contenter d'enregistrer ces résultats comme des matériaux à pied d'œuvre et qui ne pourront être utilisés que plus tard.

CONCLUSIONS.

1° J'ai montré qu'au point de vue de leur action sur l'isocyanate de phényle en présence de l'eau, les acides organiques se séparent en deux groupes, ceux qui fournissent l'*anilide* correspondante et ceux qui se conduisent comme les acides minéraux (acides sulfurique et chlorhydrique), c'est-à-dire qui donnent le *sel d'aniline* : ces deux produits étant toujours accompagnés de quantités variables de diphénylurée, produit de la réaction accessoire de l'isocyanate sur l'eau.

Les acides organiques qui donnent le sel d'aniline sont les acides sulfoniques, sulfiniques, phosphiniques; or, ce sont ceux-là aussi que leur forte ionisation en solution aqueuse rapproche des acides minéraux forts, tandis que ceux qui donnent l'anilide se placent au contraire par leur faible ionisation en solution aqueuse à côté des acides faibles comme l'acide acétique.

J'ai achevé de démontrer cette influence de l'ionisation de l'acide sur la direction de la réaction : 1° par la mesure de la conductibilité électrique des solutions aqueuses d'un certain nombre de ces acides ; 2° par la constatation de ce fait qu'un acide, qui en solution aqueuse donne le sel d'aniline avec l'isocyanate, donne au contraire l'anilide quand on le fait agir sur l'isocyanate en milieu toluénique, lequel n'est pas ionisant.

2° J'ai vérifié cette influence de l'ionisation en montrant que le dinitrophénol et l'acide picrique, dont la conductibilité électrique en solution aqueuse est élevée, donne avec l'isocyanate de phényle et en présence de l'eau le sel d'aniline, tandis que le tribromophénol, l'*o*-nitrophénol et le phénol, qui sont ionisés par l'eau à un degré bien moindre, donnent l'uréthane.

3° En chauffant la diphénylurée avec les anhydrides

camphoriques, succinique et phtalique, ce qui constitue la deuxième étape de l'action de l'isocyanate sur les acides bibasiques, M. Haller a obtenu finalement les phénylimides correspondantes. J'ai étendu cette réaction à un certain nombre d'autres anhydrides et j'ai obtenu ainsi les imides que voici : *diacétylphényltartrimide, diphénylacétylphényltartrimide, diisobutyrylphényltartrimide, dibenzoylphényltartrimide, dicinnamylphényltartrimide.*

L'étude du pouvoir rotatoire de ces corps m'a permis d'étudier l'influence sur ce pouvoir : 1° du poids des radicaux introduits et de la position de ces radicaux; 2° d'une double liaison dans ces radicaux.

4° J'ai préparé, par l'action des *isocyanates de phényle, de naphtyle* et *de menthyle* sur les *tartrates de méthyle, d'éthyle, de propyle* et *d'isobutyle*, les *diphényl-, dinaphtyl-* et *dimenthyluréthanes* correspondantes, et j'ai montré à ce propos que l'addition de ces isocyanates aux oxhydriles alcooliques est presque instantanée quand on opère en présence d'une petite quantité de sodium.

J'ai mesuré en outre les pouvoirs rotatoires de ces uréthanes dans divers solvants et j'ai étudié l'influence sur ce pouvoir : 1° du solvant; 2° du poids moléculaire de l'alcool fonctionnant dans l'éther tartrique; 3° du poids moléculaire du radical aromatique ajouté aux oxhydriles alcooliques de l'éther; 4° du pouvoir rotatoire apporté par le radical menthyle.

5° J'ai préparé, par l'action de l'isocyanate de menthyle sur l'alanine racémique, l'acide phénylamino-acétique racémique, la phénylalanine racémique, l'acide aspartique racémique, l'acide aspartique gauche, l'acide glutamique droit, la leucine gauche et la leucine racémique, les acides menthyluréidiques correspondants, soit donc les composés que voici :

Acide menthyluréidopropionique;
Acide menthyluréidophénylacétique;
Acide β-phénylmenthyluréidopropionique;
Acide menthyluréidosuccinique (provenant de l'acide aspartique racémique);
Acide menthyluréidosuccinique (provenant de l'acide aspartique gauche);
Acide menthyluréidoglutarique;
Acide α-menthyluréidoisobutylacétique (provenant de la leucine racémique);
Acide α-menthyluréidoisobutylacétique (provenant de la leucine gauche).

J'ai mesuré les pouvoirs rotatoires de ces corps et j'ai essayé de dégager de la comparaison de ces pouvoirs l'influence du radical aromatique introduit sur le pouvoir rotatoire primitif du composé.

6° Accessoirement, j'ai été amené à préparer, au cours de ce travail, les corps nouveaux que voici : 1° la diphényluréthane du dioxybenzylhypophosphite d'éthyle; 2° la phényluréthane du tribromophénol; 3° la menthyluréthane du triméthylcarbinol; 4° la menthyluréthane du lactate d'éthyle.

Le Gérant : Gauthier-Villars.

RECHERCHES SUR LES OXYDES DE LITHIUM, DE STRONTIUM ET DE BARYUM;

PAR M. DE FORCRAND.

J'ai réuni dans ce Mémoire les recherches que je poursuis depuis deux ans sur les oxydes de ces trois métaux.

La première Partie comprend l'étude de la préparation des protoxydes anhydres Li^2O, SrO, BaO, surtout par l'action de la chaleur sur les hydrates cristallisés.

Dans la seconde Partie, j'ai indiqué les résultats de mes déterminations thermochimiques faites non seulement sur les oxydes anhydres, mais aussi sur les hydrates intermédiaires, et j'ai expliqué quelles conséquences s'en dégageaient.

PREMIÈRE PARTIE.

PRÉPARATION DES PROTOXYDES ANHYDRES.

La préparation des oxydes anhydres Li^2O, SrO et BaO à peu près purs est ordinairement considérée comme une préparation difficile, et tous les chimistes savent que les échantillons de SrO ou de BaO que nous livrent les fabricants de produits chimiques sont des masses grises, caverneuses, dures, difficilement solubles dans l'eau qui en sépare une quantité notable d'impuretés insolubles.

Le procédé employé pour obtenir ces trois oxydes est en effet, le plus ordinairement, la décomposition au rouge de l'azotate correspondant. Non seulement il est presque impossible de détruire les dernières traces du nitrate, mais surtout l'oxyde formé attaque les silicates du creuset; enfin, dans le cas de la baryte du moins, il y a suroxydation; en résumé, l'oxyde obtenu est tout à fait impur.

C'est certainement à ces difficultés qu'on doit attribuer l'écart entre les nombre donnés par Berthelot d'abord, puis par M. Thomsen, pour la chaleur de dissolution de SrO et de BaO :

	(B.).	(Th.).
SrO	$+27^{Cal},20$	$+29^{Cal},34$
BaO	$+28^{Cal},10$	$+34^{Cal},52$

Pour la lithine, les mêmes complications se présentent; en outre, si l'on opère dans un creuset découvert, les gaz du foyer réagissent sur l'oxyde et le carbonatent plus ou moins.

Une autre méthode générale, qui n'est pas non plus à l'abri de tout reproche, consiste à décomposer le carbonate par le charbon à une température élevée dans un creuset de platine :

$$MO.CO^2 + C = 2CO + MO.$$

C'est ainsi que M. Troost a recommandé de préparer Li^2O dans son travail classique sur le lithium, et c'est de cette manière que M. Békétoff a obtenu l'oxyde qui a servi à son expérience de dissolution, laquelle lui a donné $+26^{Cal}$, nombre beaucoup trop faible, comme on le verra plus loin. Isambert a indiqué que le carbonate de baryum se dissocie aussi plus complètement lorsqu'il est mélangé de charbon.

En réalité, il est peu probable que les choses se passent exactement suivant la réaction précédente. Mais tous ces carbonates (de Li^2, Sr ou Ba) ont, au rouge vif, une tension de dissociation sensible; en présence du charbon, le gaz carbonique se change en partie en oxyde de carbone, et une nouvelle portion de carbonate se décompose; de sorte que l'addition de charbon a seulement pour effet de rendre plus active la dissociation propre du carbonate. Toutefois, comme la tension est très faible pour $SrCO^3$ et $BaCO^3$, la méthode ne peut guère être utilisée pour obtenir les deux oxydes correspondants.

Quant au carbonate de lithine, il ne m'a donné que des résultats fort peu encourageants. En réalité, comme l'a montré récemment M. Lebeau, l'oxyde Li^2O est volatil au-dessus de 800°, c'est-à-dire à une température inférieure à celle à laquelle on porte le mélange. Si donc le carbonate se dissocie en partie, aidé surtout par la présence du charbon, l'oxyde se volatilise au fur et à mesure, et finalement on n'obtient guère, dans les conditions du moins où je me suis placé, qu'un peu de carbonate à peine caustique et mélangé de beaucoup de charbon.

Enfin, M. Troost a recommandé aussi la combustion du lithium placé dans une nacelle de fer, en présence d'un excès d'oxygène. Il est certain que le métal brûle très vivement, et qu'il n'y a guère à craindre, dans ce cas, la suroxydation, qui ne se produit que très superficiellement; mais la nacelle de fer brûle également dès qu'on veut opérer sur quelques décigrammes de métal. Bien que l'expérience n'ait pas été tentée avec le strontium et le baryum, il est problable que le résultat serait identique.

De sorte que tous les anciens procédés recommandés pour préparer ces protoxydes doivent être abandonnés.

Il semble pourtant, en se basant simplement sur les données thermochimiques publiées jusqu'ici, qu'il serait possible de les obtenir, soit en partant de la base : LiOH, $Sr(OH)^2$ ou $Ba(OH)^2$, soit en prenant même le carbonate, par chauffage dans un courant de gaz inerte.

En effet, d'après les résultats obtenus par MM. Guntz (pour les métaux), Békétoff (pour Li^2O) et Berthelot (pour SrO et BaO), on aurait :

	Cal
$Li^2O + H^2O$ gaz................	+26,70
$SrO + H^2O$ gaz................	+26,76
$BaO + H^2O$ gaz................	+27,46

et, en appliquant à ces nombres ma relation générale

$$\frac{Q}{T} = 30,$$

on trouve que la dissociation serait complète vers 650° C.

Il est vrai que la plupart des Ouvrages classiques enseignent que la lithine ne perd pas d'eau par la fusion *qui a lieu au-dessous du rouge;* mais cette indication ne répond pas à la réalité des faits.

Sur ce point, comme sur beaucoup d'autres de l'histoire chimique du lithium, on s'est évidemment laissé guider par l'analogie générale que le lithium a paru montrer au début avec les métaux alcalins.

Ici cette analogie n'existe pas.

Les métaux alcalins (Na, K, Rb, Cs) donnent des oxydes M^2O qui, en s'unissant à H^2O gaz, dégagent de 50^{Cal} à 60^{Cal}; c'est pour cette raison que la potasse, la soude, ne donnent pas K^2O ou Na^2O par la chaleur, même dans un courant de gaz inerte. Il faudrait les porter à des températures voisines de 1500° à 1600°, auxquelles tout serait volatilisé.

La lithine donnant seulement $+ 26^{Cal},70$ pour la même réaction, c'est-à-dire un nombre très voisin de celui fourni par $CaO(+ 24^{Cal},76)$, dont l'hydrate se décompose complètement au rouge, doit se comporter à peu près de la même manière, en se basant sur les anciennes données thermochimiques.

Plus exactement, la lithine doit se décomposer comme la strontiane, qui, d'après les expériences récentes de MM. Herzfield et Stiepel, se déshydrate complètement à 700°.

Il suffirait donc de chauffer les trois bases dans un courant de gaz inactif, d'hydrogène pur et sec par exemple, lequel ne peut évidemment pas réduire des oxydes anhydres dont la chaleur de formation est voisine de 140^{Cal}.

De même, toutes les expériences faites sur les carbonates de ces trois métaux ont montré qu'ils possédaient, au rouge vif, une tension de dissociation sensible, ce qui permettait d'espérer aussi un départ complet du gaz carbonique dans un courant d'hydrogène pur et sec.

C'est guidé par ces considérations que j'ai entrepris de préparer les trois oxydes à l'état de pureté en partant soit des bases, soit de leurs carbonates, la vapeur d'eau ou le gaz carbonique étant chassé par un courant d'hydrogène, mode de préparation qu'aucun Ouvrage classique n'indiquait encore.

Lorsque j'eus terminé ces expériences, je découvris, par un extrait des *Jahresberichte* de 1888 (p. 549), que la possibilité d'obtenir ainsi ces oxydes avait été indiquée, il y a plus de vingt ans, par W. Dittmar ([1]), dans une communication faite le 12 novembre 1888 à la Society of chemical Industry (section de Glascow).

Bien qu'il n'ait fait aucune mesure de température précise, il est certain que l'auteur de ce travail a obtenu Li^2O en chauffant soit LiOH, soit Li^2CO^3, dans un creuset de platine sur un brûleur Bunsen au sein d'une atmosphère d'hydrogène, et qu'il a préparé BaO à peu près pur en partant de $BaCO^3$ par le même procédé.

Étant donné l'insuccès des méthodes classiques que j'ai rappelées plus haut, il est étrange qu'un procédé aussi simple ne soit pas plus connu, et qu'on ait continué pendant si longtemps à préparer ces oxydes par des réactions qui ne pouvaient les donner purs.

Préparation de l'oxyde de lithium Li^2O.

On peut prendre comme point de départ soit l'hydrate cristallisé pur $LiOH, H^2O$, soit la *lithine pure du commerce,* soit le carbonate.

Hydrate cristallisé pur $LiOH, H^2O$.

C'est le seul hydrate secondaire connu de la lithine, car l'hémihydrate $LiOH, \frac{1}{2}H^2O$ signalé par M. Gottig ([2]),

---

([1]) *The Journal of the Society of chemical Industry*, t. VII, 1888, p. 731.

([2]) *Berichte chem. Gesell.*, t. XX, 1887, p. 2912.

qui l'avait préparé par précipitation par l'alcool, paraît problématique, d'après les rectifications de l'auteur lui-même.

Cet hydrate cristallisé, $LiOH, H^2O$ ou $Li^2O, 3H^2O$, s'obtient très aisément lorsqu'on fait refroidir des dissolutions tièdes concentrées de lithine pure, ou qu'on laisse évaporer sous cloche sulfurique les dissolutions concentrées froides.

W. Dittmar lui avait trouvé la formule

$$Li^2O + 3,234\ H^2O \quad \text{ou} \quad LiOH + 1,117\ H^2O.$$

Toutes les fois que j'ai voulu préparer ces cristaux, j'ai obtenu en effet constamment un petit excès d'eau (de 0,15 à 0,5 H^2O pour Li^2O) ; mais il est manifestement dû à ce que les lamelles cristallisées retiennent un peu d'eau mère, laquelle à + 20°, d'après les déterminations de Dittmar, contient seulement 6,72 pour 100 de Li^2O, soit $Li^2O + 23H^2O$. J'ai pu d'ailleurs dessécher complètement ces cristaux en les soumettant pendant une heure, à + 33°, à l'action d'un courant d'hydrogène pur et sec. Le poids devient constant, et la composition est alors, très exactement, $Li^2O + 3H^2O$ ou $LiOH, H^2O$.

Pour peu qu'on dépasse cette température de 33°, les cristaux se montrent légèrement effleuris à la surface.

Cet hydrate secondaire, bien défini, peut être déshydraté par deux moyens, l'action du vide sec à froid, et l'action de la chaleur aidée du courant d'hydrogène.

Action du vide à froid.

L'hydrate, rapidement pulvérisé, a été placé dans un vase à côté d'un flacon contenant de la neige phosphorique, sous une cloche où l'on a fait le vide. Tous les quatre jours une pesée faisait connaître la perte de poids. La première pesée accusait une élimination de $\frac{1}{2}H^2O$ pour $LiOH, H^2O$, la deuxième correspondait à H^2O, la troisième donnait

exactement le même résultat que la deuxième. La substance était donc devenue LiOH, composition qui fut vérifiée par l'analyse, et l'expérience montrait qu'on arrivait ainsi à une limite, comme le faisait prévoir d'ailleurs la chaleur de formation de la lithine.

Action de la chaleur dans un courant d'hydrogène.

On obtient par ce moyen un résultat identique, c'est-à-dire LiOH, à condition de ne pas dépasser une température relativement basse. J'ai choisi pour mes expériences 140°, non pas qu'au-dessous de cette limite le passage de $LiOH, H^2O$ à LiOH ne se produise pas, mais il est très lent, tandis qu'en 1 heure on déshydrate plusieurs grammes de $LiOH, H^2O$ placés dans une nacelle de platine ou d'argent chauffée à 140° dans un courant d'hydrogène pur et sec. A une température plus élevée, on risquerait de provoquer la polymérisation.

Il n'est même pas nécessaire, dans ces conditions, de pulvériser l'hydrate, qui reste sous la forme de cristaux effleuris, non fondus, constituant la lithine normale.

Je me suis assuré que la chaleur de dissolution de ce produit est la même que celle de la lithine préparée à froid dans le vide sec.

C'est la véritable lithine LiOH, dont l'état de polymérisation est vraisemblablement le même que celui de l'hydrate. Elle ne peut être obtenue fondue.

Mais les phénomènes sont très différents lorsqu'on chauffe brusquement l'hydrate au rouge naissant.

Si l'on opère en vase ouvert, dans une capsule de platine au-dessus d'un bec Bunsen, l'hydrate cède d'abord de l'eau, mais conserve toujours un degré d'hydratation supérieur à LiOH ou Li^2O, H^2O, environ $0,25 H^2O$ en plus de H^2O. Il fond alors à 445°.

En prolongeant l'action de la chaleur vers 550° dans les mêmes conditions, on constate une nouvelle élimination

d'eau, mais beaucoup plus lente, et peu à peu le poids de la matière *augmente* notablement en quelques minutes. C'est que le gaz carbonique provenant de la source de chaleur déplace peu à peu l'eau de l'hydrate. Dans une expérience, après trois essais, l'analyse a donné

$$Li^2O + 1,17\,H^2O + 0,17\,Li^2CO^3;$$

la chaleur de formation du carbonate (à partir de Li^2O et CO^2) est en effet bien supérieure à la chaleur d'hydratation de Li^2O.

Lorsque, pour se mettre à l'abri de cette complication, on chauffe brusquement l'hydrate $LiOH, H^2O$ cristallisé dans une nacelle placée dans un tube traversé par un courant d'hydrogène, en portant rapidement la température vers 450°, on observe au début une élimination abondante d'eau, puis la matière fond à 445° et reste en fusion tranquille, sans perte de poids, à cette température.

Mais l'analyse montre que la composition est

$$Li^2O + 1,25\,H^2O \quad \text{ou} \quad 4\,Li^2O, 5\,H^2O.$$

C'est un hydrate condensé, différent par sa composition et par sa polymérisation de la lithine $LiOH$.

Le même phénomène se produit lorsqu'on veut préparer la lithine par un procédé calqué sur la méthode de préparation de la potasse ou de la soude caustique, et la *lithine pure du commerce* obtenue de cette manière, et dont j'étudierai plus loin le mode de décomposition par la chaleur, a une constitution analogue.

On part ordinairement d'une dissolution étendue de lithine faite en précipitant le sulfate par la baryte, et, après filtration, on fait bouillir rapidement (pour éviter la carbonatation) dans une capsule d'argent ou de platine.

Lorsque, vers 100°, la dissolution est à peu près saturée, elle contient, d'après la courbe de solubilité de Dittmar

$$y = 6.6750 - 0,00346\,t + 0.0003\,t^2,$$

un poids de Li^2O égal à 9,327 pour 100 de la dissolution, soit

$$Li^2O + 16,2\,H^2O.$$

Au fur et à mesure que l'évaporation se poursuit et que la température s'élève, la concentration augmente. Si l'on calcule par extrapolation, au moyen de la formule précédente, la richesse en Li^2O pour des températures croissantes, on trouve :

A + 200°.............	$Li^2O + 7,6\ H^2O$
A + 300.............	$Li^2O + 3,7\ H^2O$
A + 400.............	$Li^2O + 1,4\ H^2O$

et

A + 418.............	$Li^2O + 1,25\,H^2O$

et, lorsqu'on arrive à 418° environ (exactement + 445°), la dissolution ayant pour composition $Li^2O + 1,25H^2O$ est un hydrate défini fondu :

$$4\,Li^2O + 5H^2O.$$

Celui-ci donne alors tout à coup le phénomène de la *fusion tranquille*, simplement parce que cet hydrate n'a pas, à cette température, de tension de dissociation sensible.

Le fabricant coule alors la matière fondue sur une plaque d'argent, et, comme la composition centésimale est en somme assez voisine de celle de LiOH, on livre les fragments concassés sous le nom de *lithine*.

En réalité, on s'est laissé guider par les analogies qu'on sait exister entre les bases alcalines proprement dites et la lithine.

Les bases alcalines, en effet, lorsqu'elles arrivent à la *fusion tranquille*, ont bien pour composition MOH, ainsi que je l'ai vérifié une fois de plus pour la soude et pour la cæsine; mais la lithine se comporte autrement.

Voyons maintenant ce qui se passe lorsqu'on chauffe la *lithine pure du commerce*.

Lithine pure du commerce.

Pendant longtemps, on a vendu sous ce nom des fragments de plaques, à cassure à peine cristalline, assez colorés, qui contenaient plusieurs centièmes de produits insolubles.

Depuis deux ou trois ans, on trouve dans le commerce une lithine fondue préparée avec plus de soin, presque incolore, à peine carbonatée, à cassure nettement fibrocristalline, contenant à peine 1 pour 100 d'impuretés formées de silicates ferrugineux.

Les échantillons dont je me suis servi (Kahlbaum) ne retenaient que 0,90 pour 100 d'impuretés.

Abstraction faite de ces substances, leur composition variait, suivant les fragments analysés, entre

$$Li^2O + 1,30\,H^2O \quad \text{et} \quad Li^2O + 1,38\,H^2O,$$

soit

$$LiOH + 0,15\,H^2O \quad \text{et} \quad LiOH + 0,19\,H^2O,$$

composition très voisine de

$$Li^2O + 1,25\,H^2O.$$

Ils avaient été préparés comme je l'ai expliqué plus haut.

Lorsqu'on chauffe à 445°, dans un courant d'hydrogène, cette substance, elle perd seulement une très petite quantité d'eau, entre en fusion complètement, et le résidu a exactement pour composition

$$Li^2O + 1,25\,H^2O \quad \text{ou} \quad 4\,Li^2O + 5\,H^2O$$

ou

$$LiOH + 0,125\,H^2O.$$

On peut d'ailleurs le maintenir ensuite, dans le courant d'hydrogène, à 460° et même à 480° pendant plusieurs heures sans que la composition change.

Ce produit est donc identique à celui qu'on obtient en chauffant brusquement à 445° l'hydrate secondaire.

C'est une matière blanche, nacrée, translucide, craquelée, dont la surface et la cassure sont nettement cristallines.

La lithine pure du commerce n'en diffère que par quelques traces d'eau absorbées sans doute au moment de la mise en flacon des fragments.

Voyons maintenant comment se comporte cet hydrate condensé $4Li^2O + 5H^2O$.

Si, toujours dans le courant d'hydrogène, on élève progressivement la température, ce n'est que vers 540° que des traces d'eau s'éliminent; puis, à 570°, la perte d'eau est très brusque.

On constate en outre que vers 540° la matière d'abord fondue redevient solide, pour fondre de nouveau à 570°.

Si on laisse refroidir dès que les gouttelettes d'eau cessent de se condenser en avant du tube, on trouve dans la nacelle une substance blanche, complètement opaque, non cristalline, ressemblant à de l'émail blanc, dont l'aspect est très différent de celui du composé précédent.

Sa composition est comprise entre

$$Li^2O + 0{,}75\,H^2O \quad \text{et} \quad Li^2O + 0{,}79\,H^2O.$$

C'est donc un autre hydrate condensé, moins riche en eau, dont la formule est

$$Li^2O + 0{,}75\,H^2O \quad \text{ou} \quad 4Li^2O + 3H^2O,$$

en admettant que la condensation n'a pas changé.

Ainsi, on a isolé successivement deux hydrates plus condensés que LiOH, l'un plus hydraté, l'autre moins hydraté que LiOH, fondant respectivement à 445° et à 570°, dont la composition moyenne serait celle de LiOH; mais à aucun moment il ne s'est produit d'arrêt intermédiaire indiquant la formation d'un composé 8LiOH ou $4Li^2O + 4H^2O$.

Cependant, lorsqu'on maintient très longtemps la température de 370°, au chauffe-tube électrique, on constate qu'il y a encore élimination d'eau, mais elle est extrêmement lente. Il faut plusieurs journées pour arriver à une composition telle que

$$Li^2O + 0,6 H^2O \quad [illegible] \quad + 0,5 H^2O$$

Je n'ai pas prolongé l'expérience à cette température. Si, comme il me paraît probable, il est possible d'arriver à Li^2O, il faudrait, pour l'obtenir, plusieurs semaines de chauffe.

J'ai seulement constaté que vers $0,6 H^2O$ la matière redevient solide à 370°.

L'hydrate $Li^2O + 0,7 H^2O$, chauffé à [illegible] dans le courant d'hydrogène, se [illegible] assez vite pendant les trois ou quatre premières heures [illegible] H^2O [illegible] Li^2O [illegible]

[illegible]

Carbonate de lithine.

Déjà dans son grand Mémoire de 1857 sur les composés du lithium ([1]), M. Troost indiquait que le carbonate pouvait se décomposer en partie par la chaleur; mais la transformation n'était jamais complète. En maintenant ce sel pendant une heure à la température de la lampe-forge de Deville, il était arrivé seulement à une élimination des trois quarts du gaz carbonique.

Ces expériences ont été reprises en 1903 par M. Lebeau ([2]), qui espérait arriver à l'oxyde de lithium Li^2O par cette méthode. Il plaçait le carbonate dans une nacelle de platine à l'intérieur d'un tube de porcelaine où l'on faisait le vide et qu'on chauffait électriquement. On mesurait les températures et les tensions, et l'on pouvait extraire le gaz carbonique dégagé.

Les tensions ont été mesurées de 600° à 1000° (91^{mm} seulement à cette dernière température). Vers 1200° la tension atteint environ 300^{mm}. Cependant, en opérant à 1000°, et en enlevant le gaz carbonique dégagé, M. Lebeau n'a pu préparer Li^2O, car la nacelle s'était complètement vidée, par suite de la volatilité de l'oxyde à cette température.

Quoique négatives quant au résultat poursuivi, les expériences de M. Lebeau étaient cependant à peu près d'accord avec les données thermochimiques admises à cette époque. En effet, la chaleur de formation du carbonate

$$Li^2O + CO^2 = Li^2O, CO^2$$

à partir de Li^2O et de CO^2 était de $+ 52^{Cal}$ environ (en négligeant la chaleur de dissolution, certainement faible,

---

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LI, 1857, p. 129.

([2]) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 1256.

du sel. Or,

$$\frac{52000}{30} = 1733^{\circ}\ \text{abs., soit}\ 1460^{\circ}\ \text{C.},$$

ce qui permettait, en effet, d'espérer obtenir la dissociation complète à des températures peu supérieures à 1000°, dans le vide.

Mais on doit remarquer que ce calcul et les expériences de M. Lebeau ne sont pas d'accord avec les essais de M. Troost. La lampe-forge de Deville donne, en effet, une température supérieure à 1400°; elle devrait donc permettre une dissociation complète. D'autre part, si à 1000° (dans le vide il est vrai) l'oxyde Li^2O est volatilisé, il devrait l'être à la température de la lampe-forge et M. Troost aurait dû trouver le creuset vide.

Comme M. Lebeau donne, à 800°, une tension de 20mm, j'ai pensé qu'il serait possible, en atteignant et en ne dépassant pas cette température, d'entraîner le gaz carbonique par un courant de gaz inerte, et d'arriver ainsi à Li^2O sans s'exposer à la volatilisation.

D'ailleurs, je venais d'obtenir précisément Li^2O par déshydratation complète de ses hydrates à 780° et j'avais constaté qu'il n'était volatil qu'au-dessous de 800°.

J'ai donc répété l'expérience de M. Lebeau en chauffant seulement à 780°-800°, pendant plusieurs heures, 0g,74 (soit $\frac{1}{100}$ de molécule-gramme) de carbonate de lithine pur, cristallisé et desséché, dans un courant de gaz hydrogène pur et sec passant à la vitesse moyenne de 250cm³ à 300cm³ par minute.

Le gaz carbonique s'est dégagé lentement, entraîné par l'hydrogène. Au bout de 2 heures, la perte de poids était de 0g,335, soit 45,27 pour 100. Après une troisième heure, elle était exactement de 0g,44, soit 59,46 pour 100.

C'est la perte théorique. En chauffant plus longtemps à la même température, le poids est resté constant.

La nacelle de platine n'était pas attaquée; elle contenait exactement 0g,300 de Li^2O pur.

Dans d'autres expériences, j'ai chauffé la nacelle à 810°-820°. Au bout de 3 heures, la perte était de 60,09 pour 100; au bout de 4 heures, de 60,14 pour 100, indiquant que des traces d'oxyde se volatilisaient.

L'oxyde pur ainsi obtenu n'avait pas tout à fait le même aspect que celui que j'avais préparé au moyen de l'hydrate.

C'était une masse incolore, translucide, qui semblait avoir été fondue et s'était moulée au fond de la nacelle, au lieu de former des arborescences blanches.

Cependant, l'oxyde Li^2O ne fond pas; mais, au fur et à mesure que le carbonate fondu (1) se décompose, l'oxyde produit reste dissous dans le carbonate, et ce n'est que lorsqu'il est presque pur qu'il prend l'état solide. Au contraire, avec l'hydrate, la matière devient pâteuse alors qu'elle contient encore beaucoup d'eau, qui se dégage encore abondamment, en provoquant une sorte de rochage et produisant le givre caractéristique.

Mais la composition est la même, aussi bien que la chaleur de dissolution. Dans les deux cas, c'est l'oxyde anhydre et pur Li^2O.

D'ailleurs, déjà en 1888, W. Dittmar (2) avait obtenu par cette méthode de l'oxyde presque pur, ne retenant que 1 pour 100 de carbonate.

Préparation de l'oxyde de strontium SrO.

Bien que le carbonate de strontium puisse perdre par la chaleur la totalité de son gaz carbonique et que la possibilité de cette décomposition complète ait été signalée (Herzfeld et Stiepel), la température très élevée qu'il est nécessaire d'atteindre (1250°) rend la préparation de

(1) Il fond à 695°.
(2) *Journal of the Society of chemical Industry*, t. VII, 1888, p. 731.

l'oxyde anhydre difficile par cette méthode. Il était d'ailleurs certain, sans avoir besoin de tenter des expériences en ce sens, que, la chaleur de formation du carbonate de strontium (à partir de CO^2 et de SrO) étant notablement plus élevée que celle du carbonate de lithium, il serait nécessaire d'atteindre des températures très élevées.

Il devait être plus facile de réaliser la préparation de SrO en partant de ses hydrates. D'après les nombres admis jusqu'ici, la chaleur de formation de $Sr(OH)^2$ à partir de SrO sol. et de H^2O gaz est, en effet, de $+ 26^{Cal},76$ seulement, nombre qui se confond avec celui que l'on admettait pour $Li^2(OH)^2$: $+ 26,70$. Un pareil composé devrait bouillir à $+ 619°$ C. et être aussi facilement dissociable que l'hydrate de lithine.

D'ailleurs MM. Herzfeld et Stiepel ont constaté qu'à $+ 710°$ l'hydrate de strontiane calciné à l'air libre donne de l'oxyde anhydre. Quant à la préparation de l'hydrate $Sr(OH)^2$, elle ne paraît pas devoir présenter de difficultés spéciales en partant de l'hydrate cristallisé $SrO, 9H^2O$, cette base ayant été décrite par beaucoup d'auteurs.

L'hydrate cristallisé du commerce a une composition voisine de

$$SrO + 9,3H^2O.$$

Je l'ai purifié par cristallisation, en provoquant de préférence la formation de petites lames cristallines qui ont été exposées ensuite dans l'air décarbonaté sur des plaques poreuses. On trouve alors des formules comprises entre

$$SrO + 9,02 \quad \text{et} \quad SrO + 9,03H^2O,$$

et la composition ne change pas si l'on maintient les cristaux dans un courant lent d'hydrogène sec à température basse ($+ 8°$ à $+ 10°$).

J'ai d'abord essayé de le déshydrater partiellement, en vue d'obtenir l'hydrate normal $Sr(OH)^2$ ou le bihydrate $Sr(OH)^2, H^2O$:

1° Dans le vide sec, à la température de + 10° environ. Il faut plus d'un mois pour arriver à un poids constant, même si l'on a soin de pulvériser à l'avance les cristaux.

A ce moment l'analyse donne

$$SrO + 1,015 H^2O.$$

C'est donc bien l'hydrate normal $Sr(OH)^2$.

2° A + 50° dans un courant d'hydrogène sec. Les cristaux se déshydratent assez lentement. Il faut plus de 20 heures pour arriver à un poids constant, lequel s'est maintenu en prolongeant ensuite l'expérience pendant 8 heures. L'analyse a donné :

Dans une expérience......	$SrO + 1,065 H^2O$
Dans une autre...........	$SrO + 0,993 H^2O$

3° En chauffant tout de suite à 95°-100° l'hydrate à $9H^2O$ dans un courant d'hydrogène sec. On arrive en 2 heures seulement à la limite, et cette limite est encore la même. L'analyse donne $SrO + 1,015 H^2O$.

La moyenne de ces quatre résultats fournit

$$SrO + 1,02 H^2O.$$

C'est bien l'hydrate normal $Sr(OH)^2$.

On voit que ces expériences n'indiquent pas l'existence des hydrates à 8, 7 ou $2H^2O$ de SrO, qui ont été plusieurs fois signalés. Cependant les recherches de M. Lescœur ne laissent guère de doute sur la réalité de $SrO, 2H^2O$, qui a une tension de dissociation propre (1), et que, d'ailleurs, d'autres auteurs ont indiqué dès 1886 (2). Il est vrai que ma méthode se trouve en défaut si, à la température où je chauffe un hydrate tel que $SrO, 9H^2O$, un autre hydrate tel que $SrO, 2H^2O$ possède une tension

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XIX, 1890, p. 65.

(2) HEYER, *Berichte chem. G.*, t. XIX, 1886, p. 2684, et FINKENER, *Berichte chem. G.*, t. XIX, 1886, p. 2958.

appréciable, quoique beaucoup plus faible que celle du premier. On n'obtient alors la constance du poids que lorsque l'hydrate moins hydraté s'est complètement dissocié.

C'est très probablement le cas qui se présente ici.

J'ai remarqué en effet que, pendant la déshydratation du composé à $9H^2O$, les sept premières molécules d'eau s'éliminent très vite, tandis que la huitième résiste beaucoup plus.

Ainsi, pour l'échantillon à $9H^2O$ desséché dans le vide à froid et pesé chaque semaine, j'ai obtenu les pertes d'eau suivantes :

Après 1 semaine...	47,22	pour 100	Ce qui correspond à peu près à $7H^2O$.
» 2 semaines..	50,85	»	
» 3 » ..	53,54	»	Poids constant, correspondant à une élimination de $8H^2O$.
» 4 » ..	53,70	»	

De même, en opérant à 50° dans le courant d'hydrogène j'ai eu :

Au bout de 6 heures........	47,65	pour 100
» 13 »	52,25	»
» 21 »	53,71	»
» 28 »	53,94	»

Si donc il n'y a pas d'arrêt absolu correspondant à $SrO, 2H^2O$, il y a pourtant un ralentissement notable, qui paraît bien indiquer le bihydrate.

Aussi, dans une autre expérience, je me suis arrêté après 5 ou 6 heures à 50°, et j'ai obtenu un produit ayant effectivement la composition

$$SrO + 2,004\,H^2O$$

et que je considère comme le dihydrate. La mesure de sa chaleur de dissolution confirme cette interprétation.

Dans tous les cas, si, après avoir obtenu l'hydrate normal $Sr(OH)^2$ par l'une ou l'autre des trois méthodes

indiquées, on le porte, dans le courant d'hydrogène sec, à des températures croissantes, on n'observe ni élimination visible d'eau, ni perte de poids, à $+150°$, à $+180°$, à $+270°$ et même à $+450°$, pendant plusieurs heures.

A $+375°$ l'hydrate $SrO + H^2O$ fond, mais sans changer de composition.

Ce n'est qu'à 540° que l'on constate une nouvelle déshydratation, qui se poursuit régulièrement pendant 7 ou 8 heures et aboutit à une nouvelle limite.

L'expérience peut se faire dans un tube de verre peu fusible. Elle laisse un résidu formé d'une masse blanche, volumineuse, non fondue, dont l'aspect indique que l'hydrate fondu a peu à peu laissé dégager la vapeur d'eau, tandis que la matière foisonnait en se solidifiant et prenait l'apparence dite *de chou-fleur*.

J'ai bien souvent répété cette expérience qui m'a arrêté longtemps, dans le but de caractériser le composé obtenu à poids constant. Je n'ai cependant jamais pu obtenir deux fois la même composition. Celle-ci a varié de $SrO + 0,22\,H^2O$ à $SrO + 0,06\,H^2O$, en opérant toujours à 540° et en faisant varier seulement la vitesse du courant de gaz hydrogène.

Dans tous les cas la limite a été atteinte au bout de 7 à 8 heures, et le poids restait ensuite constant pendant plusieurs heures. Il est probable qu'il se forme plusieurs hydrates intermédiaires condensés dont l'état et la stabilité sont assez voisins.

Le fait qu'on arrive toujours à une limite est trop net pour qu'on puisse admettre que ces composés n'existent pas. Mais il est bien difficile de répondre de leur composition et de leur formule, attendu qu'ils ne contiennent que de très petites quantités d'eau, de 1 à 3 pour 100. La composition moyenne correspondrait à la formule

$$SrO + 0,14\,H^2O,$$

et c'est ainsi que je les désignerai, mais sans attacher à ces rapports un sens trop absolu, de pareils produits pouvant être des mélanges de plusieurs hydrates très condensés.

La seule conclusion qui s'impose c'est que ce ne sont pas des mélanges de SrO et de SrO, H^2O, car leur étude thermique m'a montré, comme on le verra plus loin, qu'ils donnent des points constamment placés au-dessous et notablement au-dessous de la droite qui joint SrO et SrO, H^2O.

Ils rappellent donc, jusqu'à un certain point, et bien que leur composition soit différente, les hydrates condensés de lithine

$$Li^2O - 0,75 H^2O \quad \text{et} \quad Li^2O - 1,25 H^2O.$$

Enfin, lorsqu'on porte la température un peu au-dessus de 800°, vers 850°, les dernières traces d'eau s'éliminent en quelques heures, soit que l'on parte de SrO — H^2O, soit que l'on chauffe les hydrates condensés voisins de SrO — 0,14 H^2O. La deshydratation complète ne se produit bien que vers 850°.

La strontiane anhydre ainsi préparée est une masse boursouflée ayant le même aspect que les hydrates condensés.

En résumé, j'ai obtenu les composés suivants :

SrO — 9 H^2O.
SrO — 2 H^2O.
SrO — H^2O.
SrO — 0,[illegible] H^2O [illegible]
SrO.

Préparation de l'oxyde de baryum BaO

Bien qu'il résulte des travaux de [illegible] et de Herz[illegible] et S[illegible] que le carbonate de baryte peut se décomposer complètement à très haute température, il est certain que

sa chaleur de formation à partir de $CO^2 + BaO$ est encore plus grande que celle du carbonate de strontium, et que, par suite, il faudrait élever la température à un point qui rend l'exécution de l'expérience difficile, en vue de la préparation de BaO pur.

Mais il doit être assez facile de déshydrater complètement l'hydrate cristallisé à $9H^2O$, que l'on peut avoir très pur. Les nombres admis jusqu'ici montrent, en effet, que la formation de $BaO + H^2O$ à partir de BaO solide et de H^2O gaz dégage seulement $+ 27^{Cal},46$ (à peine plus que $SrO + H^2O$ et $Li^2O + H^2O$) et que ce composé doit bouillir vers $+ 650°$. D'autre part, le passage de l'hydrate à $9H^2O$ à l'hydrate normal BaO, H^2O est considéré comme très facile.

D'ailleurs certains auteurs, comme Dittmar, ont obtenu l'oxyde presque anhydre par ce moyen; quelques-uns même, notamment Maumené, admettaient que la transformation était complète au rouge, ce qui n'est pas tout à fait exact d'ailleurs.

Je me suis donc proposé de reprendre cette préparation de BaO pur à partir de l'hydrate à $9H^2O$ et de suivre les phénomènes de déshydratation progressive de cet hydrate.

J'ai d'abord cherché à en vérifier une fois de plus la composition. On sait que divers auteurs lui ont attribué soit $8H^2O$, soit $9H^2O$, soit $10H^2O$, tandis que Maumené a proposé $8,5H^2O$, nombre qui cadrait avec sa théorie et qu'il chercha à établir par plusieurs analyses.

En réalité, l'hydrate pur du commerce contient toujours un peu plus de $9H^2O$. Celui dont je me suis servi avait pour composition

$$BaO + 9,253 H^2O,$$

mais il était manifestement un peu humide. On s'en aperçoit surtout en pulvérisant les cristaux qui s'attachent un

peu au mortier et au pilon. L'excès probable, $0{,}253\,H^2O$, correspond à 1,43 pour 100.

J'ai pu arriver à les dessécher complètement en les plaçant, après pulvérisation, dans un tube traversé par un courant d'hydrogène sec à $+5^\circ$ seulement.

Au bout de 4 heures la perte d'eau était de 1,10 pour 100 : après une seconde expérience de 4 heures elle était devenue de 1,27 pour 100 en tout. On tendait évidemment à une limite qui se confond en fait avec la perte calculée. L'analyse de l'échantillon ainsi desséché a donné

$$BaO + 8{,}99\,H^2O.$$

C'est donc bien un hydrate à $9\,H^2O$.

L'incertitude qui a régné longtemps entre 8,5, 8,9 et $10\,H^2O$ provenait certainement de l'eau mère retenue par les lamelles cristallines ou d'une dessiccation trop énergique accompagnée d'efflorescence partielle. Pour lever tous les doutes, j'ai encore placé, à la température ordinaire, environ $0^g,5$ de cristaux à $9{,}253\,H^2O$, pulvérisés, en couche mince, entre deux plaques de porcelaine poreuse pressées l'une contre l'autre, le tout étant enfermé dans un flacon bouché à large goulot, de faible volume. Au bout d'un mois l'échantillon avait pour composition

$$BaO - 9{,}001\,H^2O.$$

C'est vers $+45^\circ$ qu'il faut chauffer cet hydrate dans le courant d'hydrogène pur et sec pour obtenir en quelques instants une élimination visible d'eau qui se condense en avant du tube. Pour obtenir un poids constant, l'expérience est très longue et demande environ 15 heures. Puis le poids ne change plus pendant 5 et même 10 heures. La composition du résidu oscille alors entre $BaO - 2\,H^2O$ et $BaO - 2{,}15\,H^2O$.

Une pareille expérience conduit certainement à affirmer l'existence d'un hydrate à $2\,H^2O$.



D'ailleurs, on obtient le même résultat en abandonnant les cristaux pulvérisés à $9,253 H^2O$ dans le vide sec. Au bout de 10 jours, à la température moyenne de $+10^\circ$ à $+13^\circ$, la perte est de 40,28 pour 100, et le poids reste constant ensuite pendant 8 jours. L'analyse donne encore

$$BaO + 1,97 H^2O.$$

D'ailleurs, ce dihydrate avait déjà été décrit et préparé par cette dernière méthode. Son existence n'est pas contestée comme celle du dihydrate de SrO. Elle résulte nettement des expériences de M. Lescœur de 1890. Je l'avais moi-même isolé par une autre voie (décomposition d'un méthylate hydraté de BaO) (1).

Si l'on porte ensuite la température à 85°-90°, une nouvelle élimination d'eau se produit, qui correspond à une molécule d'eau, et le poids redevient constant après quelques heures. L'analyse indique alors l'hydrate dit *normal* $Ba(OH)^2$, soit :

$$BaO + 0,98 H^2O \text{ à } BaO + 1,020 H^2O.$$

J'ai répété plusieurs fois cette expérience, qui m'a toujours donné une formule extrêmement voisine.

Bien plus, une fois ce composé obtenu, on peut élever la température jusque vers 600°, sans le modifier (toujours dans le courant d'hydrogène). On constate qu'il fond à $+325^\circ$. Après fusion et refroidissement, sa chaleur de dissolution est la même qu'avant, et l'analyse donne encore $BaO + H^2O$.

A partir de 660° une nouvelle élimination d'eau commence, très lente d'ailleurs; elle se poursuit plus activement si l'on élève la température jusqu'à 780°-800°, et il suffit alors de 2 ou 3 heures pour obtenir la baryte

(1) *Comptes rendus*, t. CII, 1886, p. 1557.

anhydre BaO pure, qui a le même aspect que la strontiane anhydre.

Il est remarquable que, pour l'élimination des dernières traces d'eau, la température nécessaire est moins élevée et la durée de l'expérience moins longue que pour la strontiane.

J'ai d'ailleurs cherché plusieurs fois à isoler des hydrates condensés compris entre $Ba(OH)^2$ et BaO, caractérisés par des arrêts dans la déshydratation. Je n'y suis point parvenu. Il n'y a pas d'arrêt net.

En outre, divers produits que j'avais préparés et dont la composition était $BaO + 0,09 H^2O$ ou $BaO + 0,22 H^2O$ m'ont donné une chaleur de dissolution qui concorde avec l'hypothèse d'un mélange de BaO et de $Ba(OH)^2$.

En résumé, j'ai préparé les composés suivants :

$LiOH, H^2O$ ou $Li^2O, 3H^2O$,
LiOH ou $Li^2(OH)^2$ ou Li^2O, H^2O,
$4Li^2O, 5H^2O$,
$4Li^2O, 3H^2O$,
Li^2O,

$Sr(OH)^2, 8H^2O$ ou $SrO, 9H^2O$,
$Sr(OH)^2, H^2O$ ou $SrO, 2H^2O$,
$Sr(OH)^2$ ou SrO, H^2O,
$SrO + 0,14 H^2O$ environ,
SrO,

$Ba(OH)^2, 8H^2O$ ou $BaO, 9H^2O$,
$Ba(OH)^2, H^2O$ ou $BaO, 2H^2O$,
$Ba(OH)^2$ ou BaO, H^2O,
BaO.

A ce point de vue la lithine et la strontiane semblent donc s'écarter de la baryte, parce qu'elles fournissent des hydrates condensés et que l'autre oxyde donne des hydrates pouvant être représentés plus simplement. Remarquons toutefois que c'est arbitrairement que nous écrivons $BaO + H^2O$ ou $BaO + 2H^2O$ par exemple. Ces composés

pourraient aussi être condensés. Nous retrouverons cette question plus loin après avoir fait l'étude thermochimique de ces différents hydrates.

DEUXIÈME PARTIE.

DÉTERMINATIONS THERMOCHIMIQUES.

Je décrirai et j'étudierai successivement :

A. Les mesures que j'ai faites sur les oxydes anhydres.

B. Les conséquences de ces déterminations au point de vue de la chaleur de formation de ces oxydes et de leurs composés.

C. Les mesures faites sur les différents hydrates.

D. Les conséquences qui en découlent au point de vue de la chaleur de formation, de la stabilité relative et de la transformation de ces combinaisons.

E. La chaleur de formation des bases.

A. — *Les trois oxydes anhydres.*

Oxyde de lithium Li^2O. — Cet oxyde est assez soluble dans l'eau. Il est donc possible de le dissoudre directement dans l'eau du calorimètre, en quelques minutes, un peu plus lentement cependant lorsqu'il a été préparé par décomposition du carbonate que lorsqu'on l'obtient au moyen de l'hydrate secondaire, parce qu'il est plus poreux dans ce dernier cas.

Les expériences ont été faites avec trois produits différents :

Li^2O provenant de la déshydratation de la lithine pure du commerce; l'oxyde contient alors 1,5 pour 100 de matières étrangères en grande partie insolubles, et dont on a négligé l'action sur l'eau :

$$+31^{Cal},040, \quad +31^{Cal},065, \quad +31^{Cal},196,$$

nombres rapportés à Li^2O;

Li^2O provenant de la déshydratation de l'hydrate secondaire $Li^2O + 3H^2O$ purifié. C'est un oxyde tout à fait pur et anhydre :

$$-31^{Cal},048. \quad -31^{Cal},380. \quad -31^{Cal},174;$$

Li^2O obtenu par décomposition du carbonate :

$$-31^{Cal},00.$$

La moyenne générale serait $31^{Cal},129$.

Mais, s'il y a lieu de faire un choix entre ces déterminations, je pense que la dernière doit être écartée, à cause de la lenteur plus grande de la dissolution, et qu'il vaut peut-être mieux ne pas tenir compte des trois premières, à cause des traces d'impuretés du produit.

En ne prenant que la moyenne des nombres donnés par l'oxyde préparé au moyen de l'hydrate secondaire purifié, on arrive à la valeur $-31^{Cal},200$, que j'adopterai.

Ce nombre représente la chaleur de dissolution dans l'eau de $30^g,06$ de Li^2O, le volume d'eau étant de 4^l, et la température de $+15°$.

En réalité, les expériences ont été faites à des températures un peu supérieures (de $+16°$ à $+20°$) et avec une dilution finale plus grande que 4^l.

Mais on a ramené les résultats à 4^l et $+15°$, sachant que la chaleur de dissolution augmente d'environ $0^{Cal},098$ par degré, pour Li^2O, au voisinage de $15°$, et que la dissolution contenant Li^2O dans 4^l dégage $-0^{Cal},306$ lorsqu'on étend la liqueur à 15^l, $-0^{Cal},390$ pour 20^l, $+0^{Cal},501$ pour 36^l, vers $+15°$.

De sorte que, si l'on opérait à $+20°$ et avec 36^l d'eau pour Li^2O, on obtiendrait $+32^{Cal},191$, soit environ 1^{Cal} de plus que dans les conditions normales.

Oxydes de strontium et de baryum SrO *et* BaO. — Pour les oxydes SrO et BaO, les expériences ont été

faites à des températures très voisines de $+15^{\circ}$. Toutes les fois que la dilution différait de la concentration normale, qui est ici 20^{l} pour SrO et 12^{l} pour BaO, on a fait la correction d'après les données suivantes :

SrO dissous dans 20^{l} donne $+0^{Cal},653$ lorsqu'on l'étend à 40^{l}, d'après mes déterminations.

Et BaO dissous dans 12^{l} donne $+0^{Cal},240$ lorsqu'on l'étend à 24^{l}, d'après Berthelot.

En outre, ces deux bases ne se dissolvent pas assez vite dans l'eau pure pour se prêter à une expérience calorimétrique. On doit donc additionner d'abord l'eau du calorimètre d'un volume calculé d'une dissolution étendue d'acide chlorhydrique, employée de manière à laisser un très faible excès d'acide, que l'on titre ensuite pour avoir la composition exacte de la matière employée.

Bien entendu, on retranche du nombre trouvé directement la chaleur de neutralisation de SrO ou BaO dissous par 2HCl dissous, soit $+27^{Cal},63$ pour SrO et $+27^{Cal},78$ pour BaO.

Finalement, la moyenne des expériences donne :

SrO	$+29^{Cal},760$ (1)
BaO	$+35^{Cal},640$

pour la dissolution dans 20^{l} ou dans 12^{l} d'eau, à $+15^{\circ}$.

Ces trois nombres

$+31,20$ pour $Li^{2}O$, $+29,76$ pour SrO, $+35,64$ pour BaO

forment une série qui montre encore l'analogie des deux premiers oxydes anhydres.

Ils diffèrent beaucoup des données admises jusqu'ici :

(1) Ce nombre, obtenu toutes corrections faites pour la température et la concentration, doit remplacer la valeur un peu trop élevée que j'ai donnée précédemment : $+30,80$ (*Comptes rendus*, t. CXLVI, 1908, p. 217).

$+26^{Cal}$	pour Li^2O,	d'après	Békétoff,	à une température inconnue,
+27,20	» SrO,	»	Berthelot,	à + 15°,
+29,34	» SrO,	»	Thomsen,	à + 19°,
+28,10	» BaO,	»	Berthelot,	à + 15°,
+34,52	» BaO,	»	Thomsen,	à + 20°.

Il est certain que ces nombres anciens sont trop faibles, et que l'erreur est due au défaut de pureté des oxydes dont on s'était servi.

J'ai d'ailleurs essayé un échantillon, préparé par les anciennes méthodes, de strontiane anhydre, livré récemment par la maison Kahlbaum, et conservé en vase scellé jusqu'au moment de l'expérience. Il avait cet aspect de masse grise poreuse bien connu de tous les chimistes. Il m'a fourni seulement $+28^{Cal},25$ comme chaleur de dissolution dans l'eau, au lieu de $+29^{Cal},76$. Il contenait près de 5 pour 100 d'impuretés formées surtout par de la silice, des silicates insolubles dans l'eau et des traces d'eau.

B. — *Chaleur de formation des oxydes et de leurs composés.*

Ces résultats, assez différents de ceux admis jusqu'ici, modifient notablement les chaleurs de formation inscrites dans les Tables pour les oxydes et les sels des trois métaux.

Protoxydes.

Pour le lithium, en combinant le nombre de M. Békétoff (¹) ($Li^2O + Aq = +26^{Cal}$) avec la chaleur de dissolution du métal (impur) trouvée par M. Thomsen (²) (+ 98,168), à + 18° et pour une dilution de 40^l pour Li^2, on admettait :

$$Li^2 + O = Li^2O \ldots \quad +98^{Cal},168 + 69 - 26$$
$$Li^2 + O = Li^2O \ldots \quad +141^{Cal},168$$

(¹) *Bull. Ac. imp. des Sciences Saint-Pétersbourg*, t. XII, 1887, p. 748.
(²) *Thermoch. Untersuch.*, t. III, 1883, p. 225.

mais, en 1896 ([1]), M. Guntz, qui venait de préparer le lithium pur, a obtenu pour la chaleur de dissolution de Li^2, à $+18°$, dans 28^l,

$$Li^2 + Aq \dots\dots\dots\dots\dots\dots \quad +106^{Cal},26$$

nombre qui, rapporté à $+15°$ et à une dilution normale de 4^l, devient $+105^{Cal},521$ ([2]).

Dès lors, en combinant cette donnée avec celle de M. Békétoff ($+26^{Cal}$), on obtenait

$$Li^2 + O = Li^2O \dots\dots\dots\dots \quad +148^{Cal},521$$

ou

$$Li^2 + O = Li^2O \dots\dots\dots\dots \quad +149^{Cal},26$$

suivant que l'on supposait le nombre $+26^{Cal}$ obtenu à $+15°$ et pour 4^l, ou bien, ce qui est probablement plus voisin de la réalité, à $+18°$ et pour 28^l.

Si maintenant on associe la donnée corrigée de M. Guntz ($+105,521$) avec le résultat que je viens d'obtenir pour la dissolution de Li^2O ($+31,20$), on trouve la valeur

$$Li^2 + O = Li^2O \dots \quad +105^{Cal},52 + 69 - 31,20$$

ou

$$Li^2 + O = Li^2O \dots \quad +143^{Cal},32$$

pour la chaleur de formation de l'oxyde anhydre *préparé*, comme je l'ai indiqué, *à* $+780°$, et qui est probablement polymérisé.

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXIII, 1896, p. 694.

([2]) Dans un précédent Mémoire, inséré aux *Annales de Chimie et de Physique* (8e série, t. IX, 1906), j'avais attribué à la chaleur de dissolution de Li^2, d'après M. Guntz, la valeur $+104,6$ et écrit, par suite, $Li^2 + O + 147,6$. Le même résultat a été inscrit par M. Lebeau dans son article *Lithium* du Traité de Moissan. C'est une erreur dont l'origine se trouve aux *additions* de la *Thermochimie* de Berthelot. Il y est dit que M. Guntz vient de déterminer à nouveau la chaleur de dissolution du lithium et a obtenu $+53^{Cal},3$ pour Li. En réalité, c'est $+53^{Cal},2$ que M. Guntz a publié dans sa Note aux *Comptes rendus* de 1896, et, d'après le détail qu'il a bien voulu me fournir de ses expériences, c'est exactement $+53^{Cal},13$ pour Li, soit $+106,26$ pour Li^2, pour 28^l et à $+18°$.

De sorte que cette donnée, après avoir été augmentée par M. Guntz de plus de 8^{Cal}, revient à $+ 143^{Cal},32$, soit à $+ 2^{Cal}$ seulement en plus de la valeur admise en partant des résultats anciens de MM. Békétoff et Thomsen, résultats beaucoup trop faibles tous les deux.

Pour les protoxydes anhydres de strontium et de baryum, la discussion est moins longue, les seules données relatives à la chaleur de dissolution des métaux étant dues à M. Guntz :

Sr + Aq....................	$+ 99^{Cal},40$
Ba + Aq....................	$+ 92^{Cal},50$

En combinant ces résultats avec mes nombres relatifs à la chaleur de dissolution des protoxydes anhydres, il vient

$Sr + O = SrO$..............	$+ 138^{Cal},64$
$Ba + O = BaO$..............	$+ 125^{Cal},86$

les oxydes étant toujours des produits préparés vers 800°, très probablement condensés.

De sorte que l'on a la série suivante :

	Cal
$Ca + O = CaO$...............	$+ 151,90$
$Li^2 + O = Li^2O$...............	$+ 143,32$
$Sr + O = SrO$...............	$+ 138,64$
$Ba + O = BaO$...............	$+ 125,86$

tandis que les métaux alcalins (Na^2, K^2, Rb^2, Cs^2) fournissent seulement, d'après les expériences récentes de M. Rengade, des nombres variant de $+ 100^{Cal}$ à $+ 82^{Cal}$, c'est-à-dire tous plus faibles.

Le lithium a par là sa place bien marquée dans le groupe des alcalino-terreux, un peu avant le strontium.

Bioxydes et sels.

La chaleur de formation des bioxydes CaO^2, SrO^2 et BaO^2, à partir des éléments, n'est pas modifiée par mes expériences actuelles, attendu qu'elle est calculée en

partant de la dissolution de ces bioxydes dans l'acide chlorhydrique étendu, et qu'elle est, par suite, indépendante de la chaleur de dissolution des protoxydes :

$$M + O^2 = MO^2 + x,$$
$$MO^2 + 2HCl \text{ diss.} = MCl^2 \text{ diss.} + H^2O^2 \text{ diss.} + A,$$
$$M + 2HCl \text{ diss.} = H^2 \text{ gaz} + MCl^2 \text{ diss.} + B,$$
$$H^2 \text{ gaz} + O \text{ gaz} = H^2O \text{ liq.} 69^{Cal},$$
$$H^2O \text{ liq.} + O \text{ gaz} + Aq = H^2O^2 \text{ diss.} - 21,70;$$

on a trouvé ainsi

	Cal
$Ca + O^2 = CaO^2$	+ 157,37
$Sr + O^2 = SrO^2$	+ 153,07
$Ba + O^2 = BaO^2$	+ 145,58

nombres qui diffèrent moins entre eux que ceux de la série précédente, ce qui montre déjà que, si pour former le premier degré d'oxydation l'affinité pour l'oxygène diminue lorsque le poids atomique du métal augmente, c'est suivant une règle inverse que se fait le passage des protoxydes aux bioxydes.

Quant à la chaleur de formation de Li^2O^2, elle peut se calculer aussi, en évitant d'employer la chaleur de dissolution du protoxyde, au moyen de la chaleur de dissolution aqueuse de Li^2O^2 : $+ 7^{Cal},19$ (nombre déterminé à $+ 20°$ et qui doit être diminué de $0^{Cal},49$ pour le ramener à $+ 15°$), et de la chaleur de neutralisation par l'eau oxygénée $+ 6^{Cal},53$:

$$Li^2 + O^2 = Li^2O^2 + x,$$
$$Li^2O^2 + Aq = Li^2O^2 \text{ diss.} + 6^{Cal},70,$$
$$Li^2 + Aq = H^2 + Li^2O \text{ diss.} + 105,52,$$
$$Li^2O \text{ diss.} + H^2O^2 \text{ diss.} = + 6,53,$$
$$H^2 + O = H^2O \text{ liq.} + 69,$$
$$H^2O \text{ liq.} + O + Aq = - 21,70,$$

d'où

$$x = + 152^{Cal},65,$$

nombre qui se confond avec celui que donne Sr (+ 153,07).

Dès lors, en faisant la différence entre les chaleurs de formation des bioxyde et protoxyde des mêmes métaux, on obtient :

$$\begin{aligned} CaO + O &= CaO^2 = \overset{\text{Cal}}{157,37} - \overset{\text{Cal}}{151,90} = + \overset{\text{Cal}}{5,47}. \\ Li^2O + O &= Li^2O^2 = 152,65 - 143,32 = + 9,33\ (^1). \\ SrO + O &= SrO^2 = 153,07 - 138,64 = + 14,43, \\ BaO + O &= BaO^2 = 145,58 - 125,86 = + 19,72. \end{aligned}$$

On remarquera l'écart énorme qui existe entre la valeur que j'obtiens pour $BaO + O$, soit $+19,72$, et celle donnée par Berthelot en 1875 pour la même réaction : $+12,10$.

Cette remarque m'a conduit à revoir le Mémoire publié à ce sujet par mon savant Maître, et cet examen m'a amené à modifier un peu les nombres du Tableau précédent, ainsi que je vais l'expliquer.

Berthelot (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. VI, 1875, p. 212) a obtenu le nombre $+12,10$ au moyen de cycles dont il donne le détail, et où intervient notamment la réaction

$$BaO + 2HCl \text{ diss} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +55,58$$

dont la valeur réelle est

$$+35,64 + 27,78 = +63,42.$$

Dès lors, la valeur de x, au lieu d'être de $+12,10$, deviendrait

$$x = +78,6 + 69 + 77 + 63,42 - 157,2 - 110,90,$$

d'où

$$x = BaO + O = +19,92,$$

nombre qui se rapproche beaucoup de celui que j'obtiens :

---

(1) J'avais d'abord donné un nombre beaucoup trop faible : $+3,64$, parce que j'avais fait le calcul (*Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1465) en faisant intervenir la chaleur de dissolution : $Li^2O + Aq = +26$ de M. Békétoff. En lui substituant la valeur $+31,2$ on trouve :

$$+3,64 + (31,2 - 26) = +8,84,$$

et, en retranchant 0,49 de $+7,19$, la valeur $+8,84$ devient $+9,33$.

+ 19,72, alors que les deux calculs sont basés sur des réactions dont plusieurs sont indépendantes.

Et lorsqu'on transporte ces valeurs + 19,92 et + 63,42 (à la place de 12,10 et 55,58) dans le calcul de la page 213 du même Mémoire qui donne la chaleur de formation de l'eau oxygénée, on trouve

$$H^2O + O + Aq \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad -21,50$$

valeur qui se confond avec celle que donne Berthelot : — 21,48. Cependant je pense que cette valeur est un peu inexacte. Favre et Silbermann avaient obtenu, pour la chaleur de la formation de l'eau oxygénée, — $23^{Cal},454$, et M. Thomsen, dans des expériences très soignées, bien concordantes, et qui ne laissent guère place à des critiques, a trouvé — 23,06.

Si l'on devait admettre de préférence ce dernier nombre, en l'introduisant dans le calcul de la page 213 et cherchant à en déduire la chaleur de formation du bioxyde de baryum, on obtiendrait :

$$BaO + O = BaO^2 \ldots\ldots\ldots \quad +18^{Cal},36$$

que je crois très voisin de la réalité.

Il resterait à rechercher pour quelles raisons le calcul de la page 212 donnait + 19,92 au lieu de + 18,36, soit + $1^{Cal},56$ en trop.

Je pense que cela vient de la valeur trop faible + 110,90 attribuée par Berthelot à la réaction auxiliaire

$$SnCl^2 \text{ diss.} + 4HCl \text{ diss.} + BaO^2.$$

En réalité, Berthelot nous explique que cette réaction lui a donné directement + 113,10, mais qu'il a cru devoir réduire ce nombre de $\frac{1}{50}$, correction motivée par la chaleur spécifique des liquides, mais dont l'évaluation paraîtra à tous tout à fait incertaine.

Il me paraît probable que cette correction était plus de

trois fois trop forte, et qu'elle devrait être réduite de 2,20 à 0,64.

Au lieu d'inscrire, à la page 212, le nombre + 110,90, on aurait dû écrire + 112,46.

Dès lors

$$BaO + O = +78,6 + 69 + 77 + 63,42 - 157,2 - 112,46 = +18^{Cal},36$$

et le calcul de la page 213 donne, pour l'eau oxygénée,

$$H^2O + O + Aq = -23^{Cal},06.$$

Ce sont ces deux valeurs + 18,36 et — 23,06 que j'adopterai définitivement.

Mais il faut alors revoir le calcul des chaleurs de formation des trois autres bioxydes, dans lequel intervient constamment la chaleur de formation de l'eau oxygénée.

On trouve ainsi :

$Ca + O^2 = CaO^2$..........	+ 156,01
$Li^2 + O^2 = Li^2O^2$.........	+ 151,29
$Sr + O^2 = SrO^2$..........	+ 151,71
$Ba + O^2 = BaO^2$..........	+ 144,22

et par suite :

	Cal
$CaO + O = CaO^2$.........	+ 4,11
$Li^2O + O = Li^2O^2$.........	+ 7,97
$SrO + O = SrO^2$..........	+ 13,07
$BaO + O = BaO^2$..........	+ 18,36

nombres que je considère comme très voisins de la réalité.

Cherchons maintenant à les discuter.

Le point d'ébullition des bioxydes doit être :

Pour CaO^2, donnant $CaO + O$:

$$\frac{8220}{30} = 274^{\circ} \text{ abs., soit } + 1^{\circ} \text{ C.},$$

Pour Li^2O^2 : $\frac{15940}{30} = 531$ » + 258 C.,

» SrO^2 : $\frac{26140}{30} = 871$ » + 598 C.,

» BaO^2 : $\frac{36720}{30} = 1224$ » + 951 C.,

ce qui correspond à des stabilités très différentes et progressivement croissantes.

Ces résultats sont d'accord avec ce que l'on sait au sujet de ces peroxydes, et permettent de le préciser un peu.

La chaux ne donne, en fait, aucune trace de peroxyde lorsqu'on la maintient, à froid ou à chaud, en présence de l'oxygène; le peroxyde ne peut prendre naissance que par voie humide, aux dépens de l'eau oxygénée, et à l'état hydraté, à la faveur de l'énergie produite par la décomposition du bioxyde d'hydrogène et par l'hydratation.

S'il est vrai que l'on peut dessécher l'hydrate $CaO^2, 8H^2O$, dans le vide sec, à froid, et lui enlever à peu près toute son eau sans lui faire perdre une dose notable d'oxygène ([1]), le bioxyde obtenu est très instable dès la température ordinaire, et se décompose brusquement dès qu'on le chauffe. C'est un explosif.

La stabilité de Li^2O^2 est déjà beaucoup plus grande. A plusieurs reprises divers auteurs ont signalé que le lithium en brûlant donnait un peu de bioxyde. Cet argument en faveur de la formation directe du bioxyde est faible, car on a toujours fait brûler le lithium dans une nacelle de métal et dans ces conditions le métal est attaqué. Il faudrait, pour pouvoir conclure, traiter par l'oxygène l'oxyde Li^2O pur. Il est certain qu'il ne se suroxyde pas à froid. Si l'on opère à chaud, on n'obtient que des traces d'oxyde, et superficiellement; et encore le métal de la nacelle intervient toujours. Ces faits correspondent bien à une température de dissociation de 250° à 300°, limite au-dessous de laquelle les protoxydes de ce genre ne sont pas encore sortis de leur zone de frottement au point de vue de la suroxydation. Pour obtenir directement Li^2O^2 en partant de Li^2O, ce qui serait, industriellement,

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1388.

assez avantageux, il faudrait opérer sous pression à une température de plus de 300°.

La suroxydation de SrO serait beaucoup plus praticable, d'après mes nombres; à la température où BaO fixe l'oxygène, vers 450°, l'oxyde SrO devrait se suroxyder, la tension de dissociation de SrO^2 étant encore négligeable. Mais la substitution de SrO à BaO comme convoyeur d'oxygène ne présenterait que le mince avantage d'un poids moléculaire un peu plus faible. Cependant, la température de dissociation de SrO^2 étant moindre que celle de BaO^2, il y aurait peut-être intérêt à faire des essais. Je dois dire pourtant que SrO anhydre, préparé à 540°, n'a pas fixé d'oxygène à cette température dans un courant d'oxygène pendant 1 heure à la pression atmosphérique.

Quant à la suroxydation de BaO, elle a déjà donné lieu à de nombreux travaux, et tout récemment M. Matignon lui a encore consacré plusieurs pages de son beau Mémoire inséré dans le numéro de mai 1908 de ces *Annales*.

Cet auteur s'appuie à la fois sur l'ancienne donnée de Berthelot

$$BaO + O = BaO^2 + 12,10$$

et sur les expériences de dissociation de M. Le Chatelier [1], expériences qui, par extrapolation, conduisent à une valeur voisine de 1073° absolus, soit + 800° C. pour la température de dissociation.

Et il fait remarquer qu'il y a désaccord absolu, attendu que

$$\frac{24200}{30} = 806°,6 \text{ abs., soit } + 533°,6 \text{ C.}$$

En réalité, les deux données initiales sont inexactes, la donnée thermochimique surtout. Si à + 12,10 on sub-

(1) *Comptes rendus*, t. CXV, 1897, p. 654.

stitue + 18,36, on trouve

$$\frac{36720}{30} = 1224^\circ \text{ abs., soit } +951^\circ \text{ C.}$$

L'écart avec le résultat déduit des expériences de dissociation est moindre; il n'est plus que de 150° au lieu de 266°.

Mais il est en sens inverse.

Pour l'expliquer on pourrait peut-être supposer que les températures mesurées par M. Le Chatelier sont toutes trop basses d'une centaine de degrés; on sait que le fait s'est produit pour ses déterminations relatives au carbonate de chaux, lesquelles ont été rectifiées récemment, et sous sa direction, par M. D. Zavrief.

Mais une autre hypothèse peut être faite aussi, c'est l'existence d'un composé intermédiaire tel que Ba^3O^4, signalé à plusieurs reprises; la dissociation de BaO^2 donnerait alors deux séries de valeurs, les unes qui correspondraient à un point d'ébullition voisin de 800° C., celles que M. Le Chatelier aurait mesurées, et qui conduiraient à Ba^3O^4, puis d'autres qui indiqueraient une stabilité beaucoup plus grande de Ba^3O^4 donnant $3BaO + O$. Et mes résultats correspondraient à une température moyenne +950° C. environ, intermédiaire entre les températures de dissociation des deux composés successifs BaO^2 et Ba^3O^4.

Il y a d'ailleurs bien des réserves à faire au sujet des mesures faites par M. Le Chatelier en raison des complications qu'il a observées dans le phénomène : tensions variables, présence de la vapeur d'eau, liquéfaction partielle de la masse, etc. (1). De sorte qu'il est bien difficile de demander un accord complet entre ses résultats

(1) En outre, M. Le Chatelier a vérifié que l'oxyde BaO pur et anhydre ne fixe pas d'oxygène au rouge sombre, fait analogue à celui que j'ai constaté pour Sr O.

et ceux que j'ai obtenus par une autre voie en partant de composés purs.

Le seul fait certain qui résulte de cette discussion est que l'ancien nombre + 12,10 admis pour la suroxydation de BaO ne concordait pas du tout avec ces données incontestables de l'expérience que BaO peut se suroxyder vers 450° à 500° dans un courant d'oxygène et que BaO^2 ne se décompose qu'au rouge vif, tandis que le nombre nouveau + 18,36 est bien d'accord avec ce que l'on sait sur ces deux points.

En outre, le nombre ancien + 12,10 est inférieur à celui qui mesure la chaleur de suroxydation de la strontiane : + 13,07. Avec la valeur + 18,36, on retrouve une progression croissante de Ca à Ba, et une progression régulière, la différence d'un terme à l'autre étant de 4^{Cal} à 5^{Cal}.

Cette progression régulière croissante lorsqu'on passe du premier au second degré d'oxydation, à mesure que le poids atomique du métal augmente, alors que la chaleur de formation du protoxyde va en diminuant, paraît correspondre à une loi assez générale. Du moins, je crois pouvoir l'établir aussi pour les métaux alcalins, d'après des expériences encore incomplètes sur les peroxydes de Na et de Cs.

Quant aux sels des trois métaux Li^2, Sr, Ba, il est évident que les corrections que j'ai apportées aux nombres qui expriment les chaleurs de dissolution des protoxydes n'ont aucune influence sur le calcul des chaleurs de formation *à partir des éléments*. Il faut seulement avoir soin de tenir compte des chaleurs de dissolution des métaux déterminées par M. Guntz, et augmenter par exemple de $+ 3^{Cal},67$ par atome de lithium les valeurs inscrites dans les anciennes Tables.

Mais, dans le cas où l'on veut faire le calcul à partir de l'oxyde anhydre et de l'anhydride, par exemple,

$$SrO + CO^2 = SrCO^3,$$
$$BaO + CO^2 = BaCO^3,$$

la correction de la chaleur de dissolution de l'oxyde anhydre intervient et intervient seule. Elle a pour effet d'augmenter de $5^{Cal},2$ pour Li^2 tous les nombres publiés. Pour SrO l'augmentation est de $2^{Cal},56$ ou de $0^{Cal},42$ et pour BaO de $7^{Cal},54$ ou de $1^{Cal},12$, suivant que les nombres anciens avaient été calculés en se basant sur les données de Berthelot ou sur celles de M. Thomsen.

C. — *Les hydrates.*

Lithine. — Les hydrates sont

$LiOH, H^2O$ cristallisé,
LiOH ou lithine normale,
$4Li^2O, 5H^2O$,
$4Li^2O, 3H^2O$.

Pour le premier j'avais trouvé, en 1906, le nombre $+0,720$ pour Li, soit $+1^{Cal},440$ pour Li^2, à $+18°$, pour une grande dilution et avec des cristaux non complètement secs.

En opérant à $+15°$, pour une dilution normale de 4^l pour Li^2, et avec des cristaux ayant exactement la composition $LiOH, H^2O$, j'ai obtenu

$$+1^{Cal},02 \text{ pour } Li^2, \text{ soit } +0^{Cal},51 \text{ pour } LiOH, H^2O.$$

La lithine normale LiOH, préparée à 140°, par efflorescence du précédent, dans un courant d'hydrogène sec, a donné

$$+8^{Cal},93 \text{ pour } Li^2, \text{ soit } +4^{Cal},465 \text{ pour } LiOH,$$

toujours dans les conditions normales de température et de dilution.

Les deux hydrates condensés ont fourni :

$4Li^2O, 5H^2O$	$+8^{Cal},182$ pour Li^2
$4Li^2O, 3H^2O$	$+16^{Cal},026$ »

Strontiane. — Les hydrates sont

$$\begin{array}{l} SrO + 9\ H^2O, \\ SrO + 2\ H^2O, \\ SrO + \ H^2O, \\ SrO + 0,14\ H^2O \text{ environ.} \end{array}$$

Le premier a donné à Thomsen — $14^{Cal},64$ à + 20°, et à Berthelot — $14^{Cal},60$ à + 15°. J'ai obtenu, à + 15°, le nombre — $14^{Cal},270$, en opérant sur l'hydrate pur dissous dans 20^l d'eau.

Le bihydrate $SrO + 2H^2O$ a donné + $5^{Cal},265$.

Le monohydrate $SrO + H^2O$, + $10^{Cal},330$ (¹).

Quant aux hydrates condensés moins hydratés que le précédent, leur chaleur de formation a fourni des nombres compris entre + $24^{Cal},00$ pour $SrO + 0,22\,H^2O$ et + 28,19 pour $SrO + 0,06\,H^2O$. Pour la composition moyenne $SrO + 0,14\,H^2O$ on aurait donc + $26^{Cal},10$.

Baryte. — Les hydrates isolés se réduisent à

$$BaO + 9H^2O,\quad BaO + 2H^2O \quad \text{et} \quad BaO + H^2O.$$

Le premier avait donné à Thomsen — $15^{Cal},21$ à + 20°, et à Berthelot — $14^{Cal},10$ à + 15°. J'ai trouvé — $14^{Cal},50$ à + 15° et pour 12^l. Le bihydrate a fourni + $7^{Cal},06$.

Le monohydrate, + $11^{Cal},40$ (²).

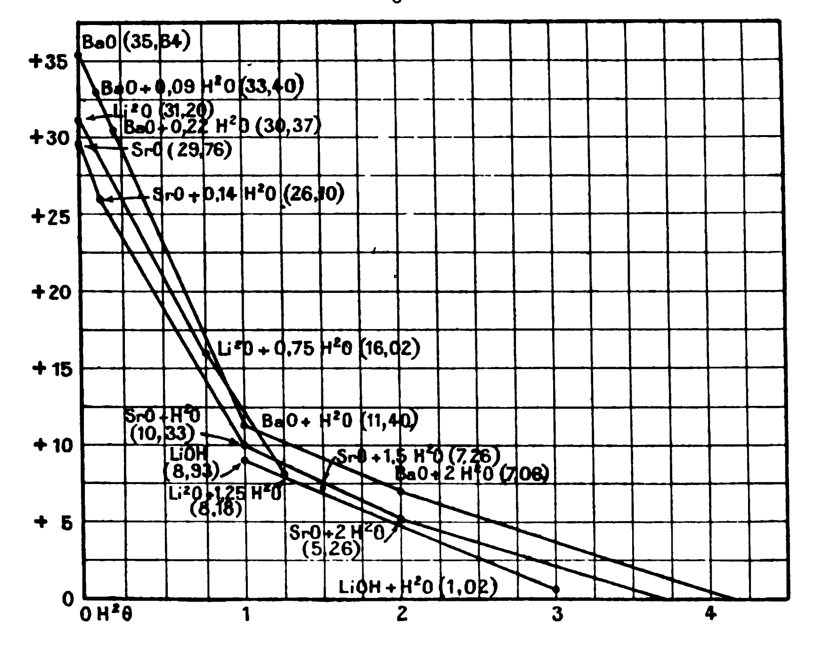
Les produits de composition intermédiaire entre $BaO + H^2O$ et BaO, tels que $BaO + 0,22\,H^2O$ ou $BaO + 0,09\,H^2O$, ont une chaleur de dissolution de + $30^{Cal},375$ et + $33^{Cal},40$, nombres qui indiquent qu'il s'agit de simples mélanges (³).

(¹) Thomsen avait trouvé + 11,64 et Berthelot + 10,10.

(²) Thomsen avait trouvé + 12,26 et Berthelot + 10,30.

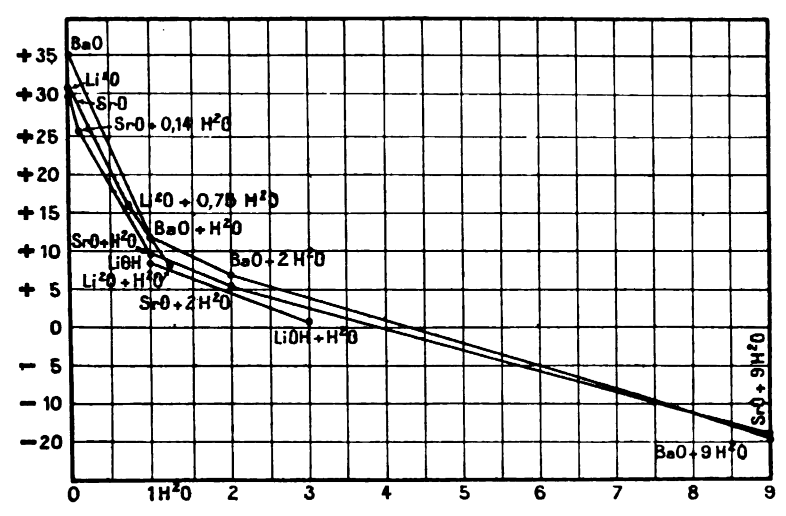
(³) Il est évident que tous les nombres relatifs aux chaleurs de dissolution dans l'eau des hydrates de strontiane et de baryte ont été obtenus en dissolvant dans l'acide chlorhydrique étendu et retranchant des valeurs trouvées la chaleur de neutralisation (+ 27,63 et + 27,78, d'après Thomsen).

Fig. 1.



BaO (35,84)
BaO + 0,09 H²O (33,40)
Li²O (31,20)
BaO + 0,22 H²O (30,37)
SrO (29,76)
SrO + 0,14 H²O (26,10)
Li²O + 0,75 H²O (16,02)
SrO + H²O (10,33)
BaO + H²O (11,40)
LiOH (8,93)
SrO + 1,5 H²O (7,26)
BaO + 2 H²O (7,06)
Li²O + 1,25 H²O (8,18)
SrO + 2 H²O (5,26)
LiOH + H²O (1,02)
+35
+30
+25
+20
+15
+10
+ 5
0
O H²O
1
2
3
4

Fig. 2.



BaO
Li²O
SrO
SrO + 0,14 H²O
Li²O + 0,75 H²O
BaO + H²O
SrO + H²O
LiOH
BaO + 2 H²O
Li²O + H²O
SrO + 2 H²O
LiOH + H²O
SrO + 9 H²O
BaO + 9 H²O
+35
+30
+25
+20
+15
+10
+ 5
0
− 5
− 10
− 20
0
1 H²O
2
3
4
5
6
7
8
9

On peut d'ailleurs suivre les variations de la chaleur de dissolution de chacun de ces corps, pour les trois séries, sur les figures 1 et 2.

Ces graphiques montrent bien d'une part l'analogie générale qui existe entre les trois oxydes plus ou moins hydratés, d'autre part une similitude frappante soit entre BaO et SrO, soit entre SrO et Li^2O.

Dans les trois cas les courbes forment un angle très accusé au voisinage de l'hydrate normal et vont rejoindre presque parallèlement les points qui correspondent aux oxydes anhydres.

La baryte et la strontiane se ressemblent surtout dans la partie inférieure, lorsque l'hydratation est grande; mêmes formules pour les hydrates, et chaleurs de dissolution voisines qui finissent par se confondre pour $MO + 9H^2O$. Les deux courbes s'écartent davantage entre $M(OH)^2$ et l'oxyde anhydre.

Elles diffèrent surtout dans cette partie par l'existence d'un ou plusieurs hydrates condensés de strontiane, intermédiaires entre SrO et SrO, H^2O.

Par là la strontiane se rapproche de la lithine.

La lithine a une allure exceptionnelle marquée par l'existence de deux courbes séparées, l'une correspondant à l'état non polymérisé, l'autre à l'état condensé; elle se distingue aussi par l'absence de toute la partie inférieure, l'hydrate très hydraté tel que $Li^2O + 9H^2O$ n'existant pas.

D. — *Chaleur de formation des hydrates.*

Lithine. — La différence entre les chaleurs de dissolution de $2LiOH$ et de $2(LiOH, H^2O)$ donne

$$+8,93 - 1,02 = +7^{Cal},91,$$

soit

		Cal
$LiOH$ sol. + H^2O liq. = $LiOH, H^2O$ sol.	....	+ 3,955
$LiOH$ sol. + H^2O sol. = $LiOH, H^2O$ sol.	....	+ 2,525
$LiOH$ sol. + H^2O gaz = $LiOH, H^2O$ sol.	....	+ 13,615

C'est un hydrate peu stable :

$$\frac{13615}{30} = 454^{\circ} \text{ abs., soit } + 181^{\circ} \text{ C.}$$

Le point d'ébullition de l'hydrate cristallisé est donc de + 181°, et il est tout à fait normal qu'il cède sa molécule d'eau, dans un courant d'hydrogène sec, en moins de 1 heure, vers + 140°, en conservant le même état probablement non condensé.

On peut encore déduire

$$4Li^2O, 3H^2O \text{ sol.} + 2H^2O \text{ liq.} = 4Li^2O, 5H^2O$$
$$= 4(+16,026 - 8,182) = 4 \times 7,844 = +31^{Cal},376,$$

soit

Pour H^2O liq. . . . . + 15,688

et

Pour H^2O gaz. . . . . + 25,348

L'hydrate $4Li^2O, 5H^2O$ doit donc bouillir à

$$\frac{25348}{30} = 845^{\circ} \text{ abs., soit } + 572^{\circ} \text{ C.,}$$

ce qui est très exactement conforme à l'expérience, puisque c'est à + 570° que l'on observe un brusque départ d'eau.

Et cette concordance montre que dans le passage de $4Li^2O, 5H^2O$ à $4Li^2O, 3H^2O$ il n'y a pas de nouveau changement de condensation.

On peut encore admettre qu'il en est de même, avec moins de certitude cependant, pour le passage de $4Li^2O, 3H^2O$ à Li^2O, et que, par suite, l'oxyde anhydre conserve le même degré de polymérisation (4 au moins) que les deux hydrates condensés qui le précèdent.

On aurait en effet

$$4Li^2O \text{ sol.} + 3H^2O \text{ liq.} = 4Li^2O, 3H^2O \text{ sol.}$$
$$= 4(31,200 - 16,026) = 4 \times 15,174 = +60,696,$$

soit

Pour H^2O liq............ $+20,232$

et

Pour H^2O gaz........... $+29,892$

La température d'ébullition calculée serait

$$\frac{29892}{30} = 996^{\circ},4 \text{ abs., soit } + 723^{\circ},4 \text{ C.,}$$

ce qui s'accorde encore avec l'expérience, puisque l'oxyde anhydre s'obtient en 8 ou 10 heures à 660° et très rapidement à 780°.

Mais tout autre calcul dans lequel on ferait intervenir à la fois un composé polymérisé et un autre qui ne l'est pas manquerait de rigueur, à cause du changement de condensation.

Ainsi on ne pourrait pas se proposer de raisonner sur la quantité de chaleur dégagée en passant de $Li^2O + 1,25\,H^2O$ soit à $Li^2O + H^2O$, soit à $Li^2O + 3\,H^2O$, parce que le premier hydrate est $4\,Li^2O, 5\,H^2O$, et les autres LiOH et LiOH, H^2O.

On aurait en effet

$$(Li^2O + H^2O)\text{sol.} + 0,25\,H^2O\text{ liq.} = (Li^2O + 1,25\,H^2)\text{sol.}$$
$$= 8,930 - 8,182 = +0,748$$

pour $0,25\,H^2O$ liq., soit $+2^{Cal},992$ pour H^2O liq. ou $+12^{Cal},652$ pour H^2O gaz;

$$\frac{12652}{30} = 421^{\circ},7 \text{ abs., soit } + 148^{\circ},7 \text{ C.}$$

Cette valeur de la température d'ébullition est beaucoup trop basse, puisque, en fait, l'hydrate $Li^2O + 1,25\,H^2O$ ou $4\,Li^2O, 5\,H^2O$ ne perd de l'eau qu'à $+572^{\circ}$, et pour donner non pas l'hydrate Li^2O, H^2O ou LiOH, mais un autre hydrate condensé $Li^2O + 0,75\,H^2O$ ou $4\,Li^2O, 3\,H^2O$.

Il n'est même pas rigoureux de raisonner sur la réaction

$$Li^2O \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} = 2\,LiOH \text{ sol.} = +31{,}200 - 8{,}930 = +22^{Cal},270,$$

attendu que Li^2O obtenu vers 800° est vraisemblablement condensé, tandis que LiOH (obtenu à 140°) ne l'est pas, et cela bien que le calcul indique une température peu supérieure à celle donnée par l'expérience :

$$\frac{22270 + 9{,}66}{30} = \frac{31930}{30} = 1064° \text{ abs., soit } +791° \text{ C.}$$

Pour pouvoir faire un calcul ayant une signification, il faudrait avoir des composés de même condensation, par exemple un hydrate $4\,Li^2O + 4\,H^2O$, si toutefois l'oxyde anhydre est $4\,Li^2O$.

Cet hydrate condensé $4\,Li^2O, 4\,H^2O$, ayant même composition que l'hydrate normal LiOH, n'existe pas. Mais on peut avoir une idée de sa chaleur de dissolution en prenant la moyenne entre celles des deux hydrates tétracondensés à 5 et à $3\,H^2O$. On trouve ainsi $+12^{Cal},104$, et c'est effectivement le nombre que donne le mélange que l'on peut obtenir en réalité en arrêtant au moment voulu la décomposition de $4\,Li^2O + 5\,H^2O$. On a alors

$$(Li^2O)^4_{sol.} + 4\,H^2O \text{ liq.} = 4\,Li^2O, 4\,H^2O \text{ sol.}$$
$$= 4(31{,}200 - 12{,}104) = 4 \times 19{,}096,$$

soit, pour H^2O gaz, $+28^{Cal},756$, ce qui donnerait 958°,5 absolus, ou + 685°,5 C. pour la température d'ébullition.

Ce nombre paraît plutôt un peu faible.

Mais il faut remarquer que ce produit $4\,Li^2O + 4\,H^2O$ se dissocie d'abord, comme le composé $4\,Li^2O + 5\,H^2O$, à + 572° C., en donnant

$$H^2O + 4\,Li^2O, 3\,H^2O,$$

et que ce dernier hydrate bout ensuite à + 723°,4 en

fournissant l'oxyde anhydre, ainsi qu'on l'a calculé plus haut.

Dans tous les cas, si nous voulons, plus loin, comparer cette valeur

$$Li^2O + H^2O,$$

c'est-à-dire la chaleur de formation de la base à partir de l'eau et de l'oxyde anhydre, aux données analogues fournies par la strontiane et la baryte, c'est plutôt ce nombre + 19,096 qu'il faudra prendre, et non pas + 22,270, attendu que les oxydes de SrO et BaO, aussi bien que leurs hydrates voisins de $M(OH)^2$ ou moins hydratés, sont toujours obtenus, eux aussi, à haute température et vraisemblablement polymérisés.

Strontiane. — La série des formules $SrO + 9H^2O$, $SrO + 2H^2O$, $SrO + H^2O$ n'indique pas tout d'abord que l'hydrate très hydraté, probablement non polymérisé, se condense de plus en plus à mesure qu'il se déshydrate plus complètement.

Mais on ne saurait l'affirmer cependant.

Le fait que les rapports : $SrO + H^2O$ par exemple peuvent se traduire par une formule simple, $Sr(OH)^2$, ne prouve pas que cet hydrate, même obtenu dans le vide à froid, n'est pas déjà polymérisé. Le seul fait que nous pouvons affirmer, c'est que l'état du monohydrate préparé à froid dans le vide est le même que celui de l'hydrate de même formule préparé à + 90° dans un courant d'hydrogène sec, car la chaleur de dissolution est la même.

En admettant que l'état ne change pas de l'hydrate à $9H^2O$ à l'hydrate à $2H^2O$, on peut raisonner ainsi :

$$SrO, 2H^2O \text{ sol.} + 7H^2O \text{ liq.} = SrO, 9H^2O \text{ sol.}$$
$$= + 5,265 + 14,270 = + 19,535,$$

soit pour H^2O liq. + 2,791, pour H^2O sol. + 1,361 et pour H^2O gaz + 12,451, ce qui conduit à une température

d'ébullition de

$$\frac{12451}{30} = 415^{\circ} \text{ abs., soit } +142^{\circ} \text{ C.}$$

L'hydrate à $9H^2O$ est donc très peu stable et représente certainement le degré d'hydratation maximum.

On sait d'ailleurs qu'il s'effleurit facilement dans l'air, et M. Lescœur a précisé davantage, dès 1886, en fixant à $3^{mm},3$ sa tension d'efflorescence vers $+10^{\circ}$.

Cependant il y a désaccord apparent avec ses expériences, en ce sens qu'il a trouvé pour la température de dissociation $+102^{\circ}$ seulement ([1]). La différence considérable de 40° ne peut s'expliquer qu'en admettant que le passage de $SrO + 9H^2O$ à $SrO + 2H^2O$ est accompagné déjà d'une condensation qui absorberait, pour $\frac{SrO}{7}$,

$$40 \times 30 \quad \text{ou} \quad 1^{Cal},200, \text{ soit } 8^{Cal},400 \text{ pour } SrO.$$

Ainsi, bien que la composition du dihydrate puisse être représentée par la formule simple $SrO + 2H^2O$, déjà il y a une polymérisation, et la formule véritable est $(SrO + 2H^2O)^n$.

Si nous faisons le même calcul pour le passage de $SrO + 2H^2O$ à $SrO + H^2O$, nous trouvons

$$SrO,H^2O + H^2O \text{ liq.} = SrO,2H^2O + (10,33 - 5,265)$$

ou

$$+ 5^{Cal},065,$$

nombre déjà plus élevé que le précédent $(+2,791)$, et qui correspond à $+3,635$ pour H^2O sol. et à $+14,725$ pour H^2O gaz, ce qui donnerait

$$\frac{14725}{30} = 491^{\circ} \text{ abs., soit } +218^{\circ} \text{ C.}$$

([1]) Température obtenue en prolongeant la courbe qui donne directement 735^{mm} à 100°.

Ce résultat serait tout à fait surprenant s'il ne se produisait pas une nouvelle condensation endothermique en passant de $2H^2O$ à H^2O. En effet, l'hydrate à $2H^2O$ se change en monohydrate très rapidement à 90°, en quelques heures à 45°, et même à froid dans le vide au bout de plusieurs semaines. La stabilité réelle est donc certainement plus faible que ne l'indique le calcul qui précède.

D'ailleurs, on peut déduire des nombres publiés par M. Lescœur que la tension d'efflorescence de l'hydrate à $2H^2O$ atteint 760^{mm} vers $+125°$ environ, et non pas vers $+218°$.

La différence serait donc d'à peu près 93°, ce qui correspond à une nouvelle absorption de chaleur de $-2^{Cal},8'$ environ pour SrO, par suite d'une nouvelle polymérisation ([1]). L'hydrate que nous appelons *normal* parce que sa composition centésimale peut être exprimée le plus simplement par $Sr(OH)^2$ est donc en réalité $[Sr(OH)^2]^n$.

Poursuivons maintenant notre raisonnement pour le passage de $Sr(OH)^2$ à l'oxyde presque anhydre obtenu à 540° et dont la composition est voisine de $SrO + 0,14H^2O$. Nous aurons

$$(SrO + 0{,}14\,H^2O) + 0{,}86\,H^2O\,\text{liq.} = SrO,H^2O\,\text{sol.} + (26{,}10 - 10{,}33)$$

ou

$$+15{,}77,$$

soit $+18,34$ pour H^2O liq., $+19,77$ pour H^2O sol. et $+28^{Cal},00$ pour H^2O gaz. Dès lors

$$\frac{28\,000}{30} = 933°\ \text{abs., soit} + 660°\ \text{C.}$$

Or l'expérience montre qu'en prolongeant l'action de la chaleur pendant 7 ou 8 heures dans le courant d'hydro-

([1]) Elle s'effectue d'ailleurs régulièrement de 2 à $1\,H^2O$. Un mélange ayant pour composition $SrO + 1,5H^2O$ a fourni un point qui est à très peu près sur la droite qui joint H^2O à $2H^2O$.

gène, on arrive à une limite voisine de $SrO + 0,14H^2O$, à + 540° C.

L'écart est de 120°, tandis que d'ordinaire c'est à une centaine de degrés à peine au-dessous de la température d'ébullition que l'élimination de l'eau demande 5 ou 6 heures pour être complète. La différence entre 100° et 120° est trop faible pour pouvoir conclure.

D'autant plus que la limite obtenue, voisine de $0,14H^2O$, n'est pas absolument fixe, et que d'ailleurs nous n'avons aucune idée de la tension d'efflorescence de SrO, H^2O.

On doit donc admettre que s'il se fait, dans ce nouveau passage, une polymérisation, elle est à peine appréciable thermiquement et correspond à une absorption de chaleur presque nulle ([1]).

Enfin, pour arriver à l'oxyde anhydre, nous aurons

$$SrO + 0{,}14\,H^2O \text{ liq.} = (SrO + 0{,}14\,H^2O) \text{ sol.} + (29{,}76 - 26{,}10)$$

ou

$$+ 3{,}66,$$

soit + 26,14 pour H^2O liq., + 27,57 pour H^2O sol. et + $36^{Cal},80$ pour H^2O gaz.

Ce dernier nombre est très élevé et correspond à une température d'ébullition de

$$\frac{36800}{30} = 1227° \text{ abs., soit } + 954° \text{ C.}$$

Aussi l'expérience nous apprend-elle que, pour éliminer ces dernières traces d'eau, il faut porter la température entre 800° et 850° pendant plusieurs heures.

([1]) On voit donc que les condensations successives absorbent des quantités de chaleur de moins en moins considérables, d'abord 8,4, puis 2,8, et enfin une valeur très faible, voisine de 1^{Cal}. Le même fait se produit pour la baryte.

Là encore il y a *à peu près* accord, la différence étant d'environ 130° au lieu de 100°.

Il semble donc que, si cette dernière déshydratation est encore accompagnée d'une polymérisation, le phénomène est très faiblement endothermique et à peine appréciable par cette méthode.

Je serais cependant encore porté à penser qu'une condensation se produit, mais en me basant sur d'autres expériences où j'ai étudié l'action du gaz carbonique à 550° sur des échantillons de strontiane préparés les uns à 540° (presque anhydres), les autres vers 825° (absolument anhydres). Les deux sortes d'échantillons se comportent d'une manière différente. Je reviendrai d'ailleurs sur ces phénomènes singuliers.

En résumé, je propose d'écrire les formules de tous ces composés de la manière suivante :

$$(SrO + 9H^2O)^1,$$
$$(SrO + 2H^2O)^n,$$
$$(SrO + H^2O)^{n'},$$
$$(SrO + 0,14H^2O)^{n''},$$
$$(SrO)^{n'''},$$

étant admis que : $n''' > n'' > n' > n$.

Baryte. — Les mêmes calculs donneront pour la baryte

$$BaO,2H^2O \text{ sol.} + 7H^2O \text{ liq.} = BaO,9H^2O \text{ sol.}$$
$$= +7,060 + 14,500 = +21,560,$$

soit pour H^2O liq. $+ 3^{Cal},080$, pour H^2O sol. $+ 1,650$ et pour H^2O gaz $+ 12,740$, ce qui conduit à une température d'ébullition de

$$\frac{12740}{30} = 425^\circ \text{ abs., soit } + 152^\circ \text{ C.}$$

Il s'agit bien d'un hydrate assez efflorescent, un peu plus stable cependant que $SrO, 9H^2O$, et cela concorde assez bien avec la détermination de M. Lescœur, qui lui a

trouvé $2^{mm},3$ pour tension à $+10°$ (au lieu de $3^{mm},3$ pour $SrO, 9H^2O$).

Mais là encore mes calculs ne s'accordent pas avec la température d'ébullition donnée par la série des tensions déterminées par ce savant. Ses expériences conduiraient, en effet, à une température comprise entre $+105°$ et $+110°$.

Comme dans le cas de la strontiane, l'écart, qui est ici de $45°$ environ, correspondrait à une polymérisation qui absorberait environ $1^{Cal},35 \times 7$, soit $9^{Cal},45$ dans le passage de $BaO, 9H^2O$ à $BaO, 2H^2O$.

Pour le passage suivant, on aurait

$$BaO, H^2O \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} = BaO, 2H^2O \text{ sol.}$$
$$= +11,400 - 7,060 = +4^{Cal},340,$$

ou $+2,91$ pour H^2O sol. ou $+14^{Cal},00$ pour H^2O gaz;

$$\frac{14000}{30} = 467° \text{ abs., soit } +194° \text{ C.}$$

Ici la discussion est plus difficile. Déjà le nombre $+194°$ est inférieur à celui que donne $SrO + 2H^2O$, soit $+204°$, et l'on pourrait se demander s'il ne correspond pas exactement à la température d'ébullition réelle T, ce qui indiquerait qu'il n'y a pas de nouvelle condensation. En réalité, nous ne connaissons pas T. M. Lescœur a seulement déterminé deux points de la courbe : 14^{mm} *environ* à $77°$ et 45^{mm} à $+100°$. Ces valeurs de tension sont bien faibles pour permettre une extrapolation. Cependant, en combinant ces deux déterminations par la formule de Clapeyron, j'ai trouvé $+13^{Cal},173$ pour la chaleur de fixation de H^2O gaz sur SrO, H^2O. Ce nombre n'est pas trop éloigné de ma valeur directe, $+14,000$, ce qui peut donner confiance.

On peut alors, par la formule de Clapeyron, soit en admettant $+13,173$, soit en partant de $+14,000$, cher-

cher à quelle température la tension atteindrait 760^{mm}, un seul point de la courbe étant nécessaire, et le point choisi étant 45^{mm} et $+100°$, comme étant le plus certain. Ce calcul donne

$$+172°,6 \quad \text{et} \quad +165°,7.$$

La moyenne serait $+169°$, nombre inférieur de 25° à celui que j'ai obtenu plus haut $(+194°)$.

On doit donc admettre comme très probable une nouvelle polymérisation dans le passage de $BaO, 2H^2O$ à BaO, H^2O, phénomène faiblement endothermique et qui absorberait $0^{Cal},75$.

Si l'on devait conserver quelques doutes, sinon au sujet de l'existence de cette nouvelle condensation, du moins sur l'évaluation numérique du phénomène, les bases du calcul précédent seraient du moins un argument qui montrerait avec évidence la condensation de $SrO, 2H^2O$ se changeant en SrO, H^2O. En effet, j'ai trouvé pour le point d'ébullition de $SrO, 2H^2O$: $+218°$; pour $BaO, 2H^2O$: $+194°$ seulement; cependant il est certain que le premier est plus dissociable que le second; il s'effleurit plus vite à l'air; à $+45°$ ou bien dans le vide à froid, il se change en monohydrate (ce que ne fait pas $BaO, 2H^2O$, bien que certains auteurs aient affirmé le contraire). Cette différence ne peut tenir qu'à une polymérisation, qui est plus fortement endothermique $(-2,8)$ dans le cas de la strontiane que dans le cas de la baryte $(-0,75)$.

Mais le fait que la chaleur absorbée est différente n'implique pas que le *degré* de condensation n'est pas le même. La baryte et la strontiane sont trop voisines au point de vue de l'hydratation pour qu'on puisse admettre, sans preuve contraire directe, que dans

$$(BaO, 2H^2O)^n \quad \text{et} \quad (BaO, H^2O)^{n'},$$

les valeurs de n et de n' sont autres que pour la strontiane.

Quant au passage à la baryte anhydre, il paraît se faire sans autre intermédiaire. Des produits de composition $BaO + 0,22H^2O$ et $BaO + 0,09H^2O$ ont fourni des points qui se trouvent très sensiblement sur la droite qui joint BaO, H^2O à BaO (*fig.* 2).

Du moins se produit-il une nouvelle polymérisation dans cette déshydratation? Pour le savoir répétons encore notre calcul :

$$BaO \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} = BaO,H^2O + (35,64 - 11,40)$$

ou

$$+ 24^{Cal},24,$$

soit $+22,81$ pour H^2O sol. et $+33,90$ pour H^2O gaz;

$$\frac{33900}{30} = 1130^\circ \text{ abs., soit } + 857^\circ \text{ C.}$$

Or, j'ai dit que la déshydratation complète était obtenue, dans le courant d'hydrogène, à 800° et même un peu au-dessous, en 2 ou 3 heures, ce qui correspond bien à la température calculée.

On ne peut donc pas démontrer dans ce cas, par cette méthode, qu'il se produit une nouvelle condensation endothermique, et il semble même qu'il y aurait plutôt un changement d'état exothermique; mais l'écart sur lequel on raisonne est trop faible et surtout les températures sont trop élevées pour qu'on puisse conclure autrement qu'en constatant un accord à peu près satisfaisant.

Il est peut-être plus intéressant de faire remarquer que ces faits et ces calculs donnent l'explication d'une anomalie qui semble paradoxale, à savoir que la déshydratation de BaO, H^2O commence seulement vers 660° et devient complète au-dessous de 800°, tandis que celle de SrO, H^2O commence dès 540° et exige une température supérieure à 800° pour donner l'oxyde anhydre. C'est que

dans le premier cas il n'y a pas d'arrêt, et la courbe qui joint BaO à BaO, H^2O est une ligne droite, tandis que pour la strontiane il existe un (ou plusieurs) composé intermédiaire, voisin de $SrO + 0,14 H^2O$, de sorte que le passage de SrO, H^2O à $SrO + 0,14 H^2O$ est facile, tandis que la déshydratation complète de l'oxyde presque anhydre correspond à une température d'efflorescence de 954°.

J'ai d'ailleurs remarqué que des échantillons de baryte anhydre préparés soit un peu au-dessous de 800°, soit vers 850°, ne se comportent pas de la même manière avec le gaz carbonique, ce qui porte à penser que même après la déshydratation complète de nouvelles polymérisations ou de nouveaux changements d'état se produisent.

Mais, pour nous borner aux résultats discutés plus haut, l'hypothèse la plus simple consiste à admettre les formules suivantes :

$$(BaO + 9H^2O)^1,$$
$$(BaO + 2H^2O)^n,$$
$$(BaO + H^2O)^{n'},$$
$$(BaO)^{n''} \text{ au moins},$$

série qui correspond à peu près à celle que donnent les hydrates de strontiane et la strontiane, malgré l'absence (dans le cas de la baryte) de composés tels que

$$BaO + 0,14 H^2O.$$

Elle rappelle aussi d'autres séries du même genre, notamment celle de la lithine :

$Li^2O + 3H^2O$	ou probablement	$LiOH + H^2O$,
$Li^2O + H^2O$	»	$LiOH$,
$(Li^2O + 1,25H^2O)^n$	ou au moins	$4Li^2O, 5H^2O$,
$(Li^2O + 0,75H^2O)^n$	»	$4Li^2O, 3H^2O$,
$(Li^2O)^n$	»	$4Li^2O$,

et même la série des oxydes de zinc (¹) :

$ZnO + 1,66 H^2O$	ou	$3 ZnO, 5 H^2O$,
$ZnO + 1,33 H^2O$	»	$3 ZnO, 4 H^2O$,
$ZnO + 1,2 H^2O$	»	$4 ZnO, 2 H^2O$,
$ZnO + 1,1 H^2O$	»	$10 ZnO, 11 H^2O$,
$ZnO + 0,4 H^2O$	»	$10 ZnO, 4 H^2O$,

$$(ZnO)^n.$$

J'ajouterai encore que la déshydratation de $CaO + H^2O$ donnant CaO paraît indiquer un phénomène analogue, quoique plus simple. En effet, le passage de l'un à l'autre de ces composés absorbe $-15^{Cal},100$, ce qui correspond à une température de dissociation de $+552°$. Or, M. Le Chatelier a obtenu directement environ $+450°$.

Il y a donc encore un écart, de 100° à peu près, entre le calcul et l'expérience (comme pour le passage de $SrO + 2H^2O$ à $SrO + H^2O$), ce qui correspond à une condensation endothermique de 3^{Cal} pour CaO. La chaux anhydre est donc $(CaO)^x$, même en admettant que l'hydrate est $CaO + H^2O$ non condensé.

D'où il résulte que l'hydratation de la chaux dégage 3^{Cal} de plus $\left(\frac{1}{5}\text{ de la quantité totale}\right)$ que si l'on partait d'un oxyde anhydre de même condensation que l'hydrate.

La déshydratation progressive de ces composés, accompagnée le plus souvent d'une condensation de plus en plus grande, s'accomplit par une sorte d'éthérification des groupes OH de deux molécules voisines.

Des faits analogues ont été signalés bien des fois pour d'autres séries : alumine, acide borique, silice, acides phosphoriques, hydrates de carbone, éthers, lactones, anhydrides, etc.

C'est la tendance à la formation de l'eau, qui s'élimine

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7ᵉ série, t. XXVII, sept. 1902.

une fois produite, qui explique la plupart des réactions de la Chimie organique; il en est certainement de même en Chimie minérale pour ces hydrates d'oxydes.

Il y a longtemps déjà (1) que M. Henry, de Louvain, a appelé l'attention sur cette généralisation, et plus récemment MM. Wyrouboff et Verneuil ont insisté sur des phénomènes du même genre présentés par les terres rares.

Mais, si ces vues sont justes, de pareilles éthérifications, avec soudure des résidus moins hydratés de deux molécules voisines, ne peuvent se produire que pour des oxydes de métaux polyvalents, dont l'oxyde hydraté normal contient plusieurs groupes OH. On ne doit pas les observer pour les oxydes des métaux monovalents.

E. — *Chaleur de formation des bases.*

Les données précédentes permettent encore de calculer la chaleur de formation des bases LiOH ou $Li^2(OH)^2$, $Sr(OH)^2$, $Ba(OH)^2$ plus ou moins condensées, et de rectifier certaines données que j'ai publiées à ce sujet (2).

Pour rendre les comparaisons plus utiles, je joindrai aux nouvelles valeurs obtenues celles qui correspondent aux quatre métaux alcalins, en prenant pour base les nouveaux nombres obtenus par M. Rengade pour la chaleur de dissolution des métaux alcalins dans un excès d'eau.

On obtient ainsi le Tableau suivant :

	Cal
Na + O + H = NaOH..........	+ 103,10
K + O + H = KOH	+ 102,76
Rb + O + H = RbOH	+ 101,99
Cs + O + H = CsOH..........	+ 101,03

(1) *Acad. Sciences de Bruxelles*, 1879.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. IX, septembre et octobre 1906.

$\frac{Ca}{2} + O + H = \frac{Ca}{2}OH$	+ 118,00	
$Li + O + H = LiOH$	+ 117,30	non condensé
$Li + O + H = LiOH$	+ 115,71	condensé
$\frac{Sr}{2} + O + H = \frac{Sr}{2}OH$	+ 113,74	
$\frac{Ba}{2} + O + H = \frac{Ba}{2}OH$	+ 109,55	

Le lithium y a toujours sa place entre $\frac{Ca}{2}$ et $\frac{Sr}{2}$, et s'écarte tout à fait des métaux alcalins.

A partir de l'oxyde anhydre et de H^2O solide, on aurait :

Na^2O	sol.	$+ H^2O$ liq.	$= 2NaOH$	sol.	.....	+ 36,50 (1)
K^2O	»	$+ H^2O$ »	$= 2KOH$	»	.....	+ 49,72
Rb^2O	»	$+ H^2O$ »	$= 2RbOH$	»	.....	+ 51,48
Cs^2O	»	$+ H^2O$ »	$= 2CsOH$	»	.....	+ 50,36
CaO	»	$+ H^2O$ »	$= Ca(OH)^2$	»	.....	+ 15,10
Li^2O	»	$+ H^2O$ »	$= Li^2(OH)^2$	»	.....	+ 22,27 (2)
Li^2O	»	$+ H^2O$ »	$= Li^2(OH)^2$	»	.....	+ 19,09 (3)
SrO	»	$+ H^2O$ »	$= Sr(OH)^2$	»	.....	+ 19,84
BaO	»	$+ H^2O$ »	$= Ba(OH)^2$	»	.....	+ 24,24

On doit aussi calculer à nouveau la valeur, pour chacun

(1) Il paraît y avoir ici une anomalie pour NaOH. C'est que dans les calculs de ce second Tableau (mais de celui-là seulement) intervient nécessairement la chaleur de dissolution de l'oxyde anhydre, pour laquelle j'avais donné $+ 64^{Cal}$ environ. M. Rengade y a substitué un nombre beaucoup plus faible, + 56,5, qui a servi de base à mon calcul. Si l'on devait maintenir + 64, on aurait

$$Na^2O \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} = 2\, NaOH \text{ sol.} + 44^{Cal},00$$

et la série deviendrait beaucoup plus régulière.

(2) Pour LiOH non condensé.

(3) Pour LiOH condensé.

de ces métaux, des deux réactions

(A) H^2O sol. + M sol. = H gaz. + MOH sol.,

(B) MOH sol. + M sol. = H gaz. + M^2O sol.,

en tenant compte à la fois des rectifications qui résultent de mes dernières recherches, et des nouvelles chaleurs de dissolution des métaux alcalins et des oxydes anhydres alcalins proposés par M. Rengade.

On trouve encore les huit métaux séparés en deux séries et le lithium, toujours placé dans la famille des alcalino-terreux, entre le calcium et le strontium :

	M^2 + O.	A.	B.	A + B.	A — B.
Na [1]....	100,7	32,67	— 2,4	30,27	35,07
K........	86,8	32,33	—15,96	16,37	48,29
Rb.......	83,5	31,56	—17,49	14,07	49,05
Cs........	82,7	30,60	—18,33	12,27	48,93
$\frac{Ca}{2}$	151,90	47,57	33,90	81,47	13,67
Li [2].....	143,32	46,87	26,02	72,89	20,85
Li [3].....	143,32	45,28	27,61	72,89	17,67
$\frac{Sr}{2}$........	138,64	43,31	24,90	68,21	18,41
$\frac{Ba}{2}$.......	125,86	39,12	16,31	55,43	22,81

---

(1) J'ai adopté pour ce calcul le nombre de M. Rengade, + 56,5, pour la chaleur de dissolution de Na^2O, nombre très différent de celui que j'avais proposé, + 64^{Cal}. Si l'on devait maintenir cette donnée, on obtiendrait pour Na

93,2, 32,67, —9,9, 22,77, 42,57,

et la série des métaux alcalins serait beaucoup plus régulière.

(2) Nombres calculés avec LiOH non condensé.

(3) Nombres calculés avec LiOH condensé.

SUR L'ACIDE BENZOYLACRYLIQUE
(PREMIER MÉMOIRE);

PAR M. J. BOUGAULT.

L'acide benzoylacrylique a été préparé, pour la première fois, par H. von Pechmann [1], en condensant l'anhydride maléique avec le benzène suivant la méthode au chlorure d'aluminium de Friedel et Crafts.

Plus tard, W. Kœnigs et E. Wagstaffe [2] l'obtinrent en déshydratant, au moyen de l'acide sulfurique concentré et froid, l'acide γ-phényl-γ-céto-α-oxybutyrique

$$C^6H^5 - CO - CH^2 - CHOH - CO^2H,$$

qu'ils avaient préparé en saponifiant la chloralacétophénone

$$C^6H^5 - CO - CH^2 - CHOH - CCl^3.$$

La préparation de l'acide benzoylacrylique par ces procédés était ou laborieuse en raison des mauvais rendements, ou onéreuse à cause du prix élevé de la matière première. C'est sans doute à cette raison qu'il faut attribuer le fait que cet acide a été fort peu étudié jusqu'ici. Les seuls dérivés connus, avant mes recherches, étaient le bromure, l'hydrazone et un composé non déterminé, sublimable à 270°, produit par l'action de l'anhydride acétique à 150°-160°.

L'accumulation des groupements électronégatifs dans la molécule de l'acide benzoylacrylique m'a fait penser qu'il devait être doué d'une grande activité réactionnelle.

---

[1] *Ber. d. d. chem. Gesell.*, t. XV, 1882, p. 885.
[2] *Ber. d. d. chem. Gesell.*, t. XXVI, 1893, p. 558.

Aussi, lorsque j'ai découvert, dans l'action de l'iode sur l'acide phénylisocrotonique, en présence d'un excès de carbonate de sodium, un procédé de préparation de cet acide plus abordable [1], me suis-je proposé de l'étudier plus complètement.

Tout en poursuivant ces recherches, j'ai trouvé dans l'acide benzoylpropionique une matière première particulièrement avantageuse pour l'obtention de l'acide benzoylacrylique. En effet, l'acide benzoylpropionique donne facilement un dérivé bromé qui, traité par l'acétate de soude en solution acétique, conduit avec d'excellents rendements à l'acide benzoylacrylique.

Mais, avant d'entrer dans les détails de cette préparation et d'aborder l'étude de l'acide benzoylacrylique, je consacrerai un Chapitre à l'étude de l'acide bromobenzoylpropionique et de quelques autres dérivés de l'acide benzoylpropionique, pour mettre au point l'histoire chimique de ces composés, rendue obscure, comme je l'expliquerai tout à l'heure, par une confusion qui a duré plus de 20 ans entre l'acide phényl-α-oxycrotonique et l'acide benzoylpropionique.

CHAPITRE I.

Sur quelques dérivés de l'acide benzoylpropionique.

Lorsque Matsmoto [2], en 1875, voulut préparer l'acide phényl-α-oxycrotonique

$$C^6H^5-CH=CH-CHOH-CO^2H,$$

il crut l'obtenir en saponifiant par l'acide chlorhydrique le nitrile résultant de la fixation de l'acide cyanhydrique

(1) *Voir* dans ce Recueil un Mémoire précédent, 1908, p. 296.

(2) *Ber. d. d. chem. Gesell.*, t. VIII, 1875, p. 1145.



sur l'aldéhyde cinnamique

$$C^6H^5 - CH = CH - CHOH - CAz.$$

Il obtint ainsi un acide fondant à 116° qui n'était pas l'acide attendu, mais simplement l'acide benzoylpropionique, ce que ni Matsmoto ni beaucoup de chimistes qui suivirent ne reconnurent. Il suit de là que les recherches de Matsmoto (*loc. cit.*), de Peine ([1]), de Biedermann ([2]), de E. Fischer et J. Stewart ([3]), de Pulvermacher ([4]) concernant l'acide qu'ils croyaient être l'acide phényl-α-oxycrotonique, lors même qu'elles ne sont pas entachées d'erreurs expérimentales, doivent être rectifiées quant à leur interprétation par les formules de constitution.

C'est ce qui a été fait par Fittig pour la plupart des travaux précédents, sauf pour ceux de E. Fischer et J. Stewart concernant l'acide bromobenzoylpropionique qui nous intéresse plus particulièrement et sur lequel nous reviendrons tout à l'heure. Fittig ([5]) a en effet reconnu, en 1898, l'identité de l'acide benzoylpropionique avec le soi-disant acide phényl-α-oxycrotonique des auteurs précédents; et il a expliqué l'erreur de ces derniers en montrant que le véritable acide phényl-α-oxycrotonique

$$C^6H^5 - CH = CH - CHOH - CO^2H$$

(point de fusion : 137°) qu'on peut obtenir du nitrile

$$C^6H^5 - CH = CH - CHOH - CAz$$

en opérant dans des conditions ménagées, subit cette cu-

([1]) *Ber. d. d. chem. Gesell.*, t. XVII, 1884, p. 2114.
([2]) *Ibid.*, t. XXIV, 1891, p. 4074.
([3]) *Ibid.*, t. XXV, 1892, p. 2560.
([4]) *Ibid.*, t. XXVI, 1893, p. 462.
([5]) *Liebig's Annalen*, t. CCXCIX, p. 20 et suiv.

rieuse transformation en acide benzoylpropionique

$$C^6H^5 - CO - CH^2 - CH^2 - CO^2H$$

lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique dilué, c'est-à-dire dans les conditions mêmes où se plaçaient les différents auteurs déjà cités pour la saponification du nitrile issu de l'aldéhyde cinnamique.

Acide bromobenzoylpropionique

$$C^6H^5 - CO - CHBr - CH^2 - CO^2H.$$

— Cet acide a été préparé par E. Fischer et J. Stewart (*loc. cit.*), qui l'ont obtenu en faisant agir le brome sur l'acide benzoylpropionique qu'ils croyaient être l'acide phényl-α-oxycrotonique, de sorte qu'ils dénomment leur acide *phénylbromoxycrotonique*. Ils lui donnent comme point de fusion de 95° à 100°. En réalité, comme le fait pressentir ce peu de précision, leur produit était très impur, car l'acide que j'ai préparé en suivant leurs indications fond, après purification, nettement à 126°.

Il fournit, du reste, les réactions générales indiquées par E. Fischer et J. Stewart, et, en particulier, traité par le carbonate de sodium à froid, il donne, par remplacement du brome par un oxhydryle, un acide-alcool de formule $C^{10}H^{10}O^4$ fondant à 118°.

Acide β-oxy-γ-céto-γ-phénylbutyrique

$$C^6H^5 - CO - CHOH - CH^2 - CO^2H.$$

— La constitution du composé bromé étant

$$C^6H^5 - CO - CHBr - CH^2 - CO^2H,$$

la constitution de l'acide-alcool qui en dérive est par là même fixée.

E. Fischer et J. Stewart, qui croyaient opérer sur l'acide phényl-α-oxycrotonique, lui avaient attribué une des deux

formules

(I) $C^6H^5 - CH^2 - CO - CHOH - CO^2H$,

(II) $C^6H^5 - CO - CH^2 - CHOH - CO^2H$.

Or, l'année suivante, Kœnigs et Wagstaffe ([1]), par saponification de la chloralacétophénone

$$C^6H^5 - CO - CH^2 - CHOH - CCl^3,$$

obtinrent un acide, fondant à 125°, qui ne pouvait être, d'après son origine, que l'acide

$$C^6H^5 - CO - CH^2 - CHOH - CO^2H;$$

ils en conclurent que la formule (I) devait représenter l'acide de E. Fischer et J. Stewart.

Nous avons vu qu'il n'en est rien et que cet acide doit être écrit

$$C^6H^5 - CO - CHOH - CH^2 - CO^2H.$$

Lactone de l'acide βγ-dioxy-γ-phénylbutyrique

$$C^6H^5 - CHOH - CHOH - CH^2 - CO^2H.$$

— En réduisant l'acide précédent par l'amalgame de sodium, E. Fischer et J. Stewart n'obtinrent qu'un acide sirupeux, isomère, disent-ils, de l'acide phényldioxybutyrique de Biedermann. Cet acide n'existe pas ([2]), mais

---

([1]) *Ber. d. d. chem. Gesell.*, t. XXVI, 1893, p. 555.

([2]) Ce soi-disant acide phényldioxybutyrique, dont Biedermann (*Ber. d. d. chem. Gesell.*, t. XXIV, 1891, p. 4074) décrit la lactone, n'existe pas. Fittig (*loc. cit.*) a montré que les caractères donnés par Biedermann pour cette lactone sont ceux de la phénylbutyrolactone $C^{10}H^{10}O^2$; ce qui s'explique fort bien, puisque Biedermann l'a obtenue par réduction de l'acide, qu'il croyait être l'acide phényl-α-isocrotonique, mais qui était en réalité, par suite de la confusion expliquée plus haut, l'acide benzoylpropionique. Il est vrai que les chiffres d'analyse de Biedermann s'accordent avec la formule $C^{10}H^{10}O^3$, mais il y a, comme le fait remarquer Fittig, une erreur manifeste ; c'est, à n'en pas douter, la phénylbutyrolactone $C^{10}H^{10}O^2$.

Fittig et Obermüller (1) ont obtenu, par oxydation de l'acide phénylisocrotonique

$$C^6H^5 - CH = CH - CH^2 - CO^2H$$

au moyen du permanganate de potassium dilué, un acide phényldioxybutyrique

$$C^6H^5 - CHOH - CHOH - CH^2 - CO^2H,$$

dont la lactone fond à 76°.

Je pouvais donc espérer, en reprenant l'hydrogénation de l'acide $C^6H^5 - CO - CHOH - CH^2 - CO^2H$, obtenir la même lactone.

En opérant d'après les données de E. Fischer et J. Stewart, j'ai obtenu, au lieu d'un acide sirupeux, un produit bien cristallisé, ayant les propriétés d'une lactone, mais fondant à 92°.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène m'a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{10}O^3$.
C	67,49	67,41
H	5,85	5,62

D'autre part, le corps ne se dissout pas dans les solutions froides des bicarbonates alcalins; si on le dissout dans un alcali, l'acidulation par l'acide chlorhydrique ne le précipite pas immédiatement; la précipitation se fait lentement, au bout de plusieurs jours, ou alors immédiatement par refroidissement après quelques minutes de chauffage au bain-marie.

Cette lactone n'est donc pas identique avec celle de Fittig et Obermüller, elle lui est isomère; et, étant données les formules imposées à ces deux lactones par leur origine, l'isomérie doit être d'ordre stéréochimique.

(1) *Liebig's Annalen*, t. CCLXVIII, 1892, p. 45.

Lactone de l'acide αγ-dioxy-γ-phénylbutyrique

$$C^6H^5 - CHOH - CH^2 - CHOH - CO^2H.$$

— Je rapproche de la lactone précédente une autre lactone isomère que j'ai obtenue en hydrogénant l'acide γ-phényl-γ-céto-α-oxybutyrique

$$C^6H^5 - CO - CH^2 - CHOH - CO^2H.$$

Cet acide, que Kœnigs et Wagstaffe (*loc. cit.*) ont préparé les premiers par saponification de la chloralacétophénone, s'obtient très facilement, comme je le montrerai plus loin, par l'hydratation de l'acide benzoylacrylique sous l'action des acides minéraux dilués.

L'hydrogénation s'effectue par l'amalgame de sodium, en ayant soin d'opérer bien à froid et en liqueur maintenue aussi neutre que possible par des additions répétées d'acide acétique.

Lorsque l'amalgame a été employé, on acidule par l'acide chlorhydrique qui ne produit d'abord aucun précipité; mais, si l'on porte quelques instants au bain-marie bouillant, la liqueur refroidit et ne tarde pas à cristalliser. La lactone a le même point de fusion (125°) que l'acide-alcool-acétone dont elle provient.

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{10}O^3$.
C	67,25	67,41
H	5,88	5,62

La lactone est peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'alcool; assez soluble dans le benzène bouillant, d'où elle cristallise par refroidissement.



CHAPITRE II.

Acide benzoylacrylique
$C^6H^5 - CO - CH = CH - CO^2H$.

Préparation. — L'acide benzoylpropionique β-bromé

$$C^6H^5 - CO - CHBr - CH^2 - CO^2H$$

est le point de départ le plus avantageux pour la préparation de l'acide benzoylacrylique. On le traite par l'acétate de sodium en liqueur acétique suivant le procédé indiqué par Wolff pour la préparation de l'acide acétacrylique (¹).

50g d'acide bromobenzoylpropionique sont intimement mélangés avec 50g d'acétate de sodium fondu, bien sec, et 75g d'acide acétique. On chauffe le tout, pendant 1 heure au bain-marie bouillant, dans un ballon fermé par un bouchon traversé par un long tube de verre. On délaie la masse dans 500cm³ d'eau, puis on ajoute 100cm³ d'acide chlorhydrique concentré. L'acide benzoylacrylique se précipite et ne tarde pas à cristalliser : il en reste fort peu dans les eaux mères.

On le recueille sur un filtre, on le lave à l'eau et on le sèche à l'air libre. Il contient alors 1mol d'eau et est blanc; desséché à l'étuve en élevant très lentement la température jusqu'à 70°-80° pour éviter de le fondre, il devient anhydre et jaune.

On peut le purifier à l'aide de la benzine comme il a été dit dans un Mémoire précédent.

Je ne reviens pas sur les propriétés déjà signalées pour cet acide; je passe à l'étude des réactions que j'ai fait connaître.

(¹) *Liebig's Annalen*, t. CCLXIV, p. 246.

RÉACTIONS DE PRÉCIPITATION.

La solution à 1 pour 20 du benzoylacrylate de potassium ne précipite pas par le chlorure de baryum, le sulfate de magnésie, le bichlorure de mercure; elle précipite au bout de quelque temps par le chlorure de calcium (précipité cristallisé); elle précipite par le sulfate de cuivre et par l'acétate mercurique; ces deux derniers précipités sont cristallisés.

ACTION, A FROID, DES HYDRACIDES CONCENTRÉS.

L'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique se fixent rapidement sur l'acide benzoylacrylique en donnant des composés d'addition bien cristallisés. Ces produits prennent naissance en mettant en contact, à froid, l'acide benzoylacrylique avec l'hydracide concentré.

5g d'acide benzoylacrylique, finement pulvérisés, sont mélangés dans un flacon bouchant à l'émeri, avec 50cm d'acide chlorhydrique fumant ($D = 1,17$). On laisse en contact 48 heures en agitant de temps en temps. Au bout de ce temps on sépare l'excès d'acide chlorhydrique, en filtrant sur un tampon d'amiante, puis on lave à l'eau.

L'acide obtenu est l'acide α-chlorobenzoylpropionique $C^6H^5 - CO - CH^2 - CHCl - CO^2H$; il fond à 114°.

	Trouvé pour 100.	Calculé.
Dosage du chlore....	16,65	16,70

Il est bien soluble dans l'éther et l'alcool, et précipite de sa solution éthérée par l'éther de pétrole. Il est également soluble dans l'eau bouillante; mais celle-ci le décompose assez rapidement. La décomposition totale en ses régénérateurs (HCl et acide benzoylacrylique) peut être réalisée facilement, en portant quelques instants à

l'ébullition la solution de l'acide dans le carbonate de sodium.

L'acide bromhydrique se fixe sur l'acide benzoylacrylique de la même façon et dans les mêmes conditions que l'acide chlorhydrique; l'acide α-bromobenzoylpropionique obtenu $C^6H^5 - CO - CH^2 - CHBr - CO^2H$ fond à 119°. Il jouit des mêmes propriétés que le précédent; il est décomposé encore plus rapidement que lui par la solution aqueuse de carbonate de sodium.

Je fais remarquer ici la manière d'être différente, vis-à-vis de la solution de carbonate de sodium, de cet acide α-bromobenzoylpropionique et de l'acide β (P. f. 126°) qui m'a servi pour la préparation de l'acide benzoylacrylique : tandis que l'isomère α donne directement l'acide benzoylacrylique lorsqu'on le traite par le carbonate de sodium, l'isomère β donne l'acide-alcool qui lui correspond.

ACTION, A L'ÉBULLITION, DES ACIDES DILUÉS.

Les acides α-chloro et α-bromobenzoylpropioniques sont décomposés par ébullition prolongée de leur solution aqueuse : tout l'hydracide est régénéré, et l'on obtient un mélange d'acide benzoylacrylique et d'acide α-oxybenzoylpropionique $C^6H^5 - CO - CH^2 - CHOH - CO^2H$.

On pourrait penser, d'après ces résultats, qu'il y a substitution directe d'un oxhydryle au chlore ou au brome. En réalité, les choses ne se passent pas ainsi; les acides halogénés sont d'abord décomposés par l'eau en hydracides et acide benzoylacrylique, puis ce dernier s'hydrate secondairement sous l'influence de l'hydracide dilué et bouillant.

On peut, en effet, préparer l'acide α-oxybenzoylpropionique (γ-phényl-γ-céto-α-oxybutyrique) en faisant simplement bouillir l'acide benzoylacrylique avec l'acide chlorhydrique dilué sans passer par le composé d'addition avec HCl.

5g d'acide benzoylacrylique sont dissous à l'ébullition dans 120^{cm^3} d'eau additionnés de 30^{cm^3} d'acide chlorhydrique concentré. On maintient l'ébullition pendant 3 heures en réfrigérant à reflux. Par refroidissement, il se dépose un produit sirupeux formé d'acide benzoylacrylique impur. On concentre le liquide filtré jusqu'à 50^{cm^3} environ; puis on abandonne à la cristallisation : l'acide qui cristallise est formé d'acide α-oxybenzoylpropionique presque pur. On épuise les eaux mères à l'éther; on réunit le produit d'évaporation de l'éther aux cristaux précédemment obtenus, puis on purifie par traitement avec un mélange d'éther et de benzène qui dissout l'acide benzoylacrylique et non l'acide α-oxybenzoylpropionique.

L'hydratation porte sur plus de la moitié de l'acide benzoylacrylique mis en expérience.

Ce qui montre encore que la combinaison préalable avec l'hydracide n'est pas nécessaire pour produire l'hydratation de l'acide benzoylacrylique, c'est qu'on arrive au même résultat en employant l'acide sulfurique dilué.

2g d'acide benzoylacrylique, bouillis pendant 3 heures, avec 50^{cm^3} d'eau additionnés de 3^{cm^3} d'acide sulfurique, ont donné, en suivant le même mode opératoire, 1g d'acide α-oxybenzoylpropionique.

ACTION DU BROME.

Comme l'a indiqué von Pechmann (*loc. cit.*), l'acide benzoylacrylique fixe le brome en solution chloroformique. L'absorption est lente. Au bout de 24 heures, on chasse le chloroforme par évaporation spontanée et l'on purifie par cristallisation dans le sulfure de carbone et le benzène.

J'ai obtenu ainsi un bromure fondant à 148°, tandis que von Pechmann indique 135°; je pense que son produit n'était pas suffisamment purifié.

ACTION DES ALCALIS.

Von Pechmann, qui, le premier, a préparé l'acide benzoylacrylique (1), a signalé sa décomposition, par les solutions alcalines bouillantes, en acétophénone et acide glyoxylique.

J'ai observé que, à froid, l'acide était également décomposé par les alcalis libres (pas par les carbonates alcalins), mais que le résultat de cette décomposition était tout différent de celui obtenu à chaud. Il se forme, en effet, de l'acide diphénacylacétique (P. f. 133°) :

$$(C^6H^5 - CO - CH^2)^2 = CH - CO^2H.$$

Le dosage du carbone et de l'hydrogène a donné les chiffres suivants :

			Calculé pour $C^{18}H^{16}O^4$.
C.............	73,05	72,58	72,97
H.............	5,82	5,77	5,40

Le poids moléculaire déterminé par titrage acidimétrique a donné le chiffre 296

(Théorie pour $C^{18}H^{16}O^4 = 296$).

Enfin les propriétés générales de l'acide obtenu s'accordent avec celles décrites par divers auteurs pour l'acide diphénacylacétique.

En présence de ce résultat, j'ai pensé que le processus de la décomposition à froid de l'acide benzoylacrylique par les alcalis pouvait être le même qu'à chaud (acétophénone et acide glyoxylique), mais était accompagné ici de la fixation d'une partie de l'acétophénone formée sur l'acide benzoylacrylique non encore décomposé.

---

(1) *Ber. d. d. chem. Gesell.*, t. XV, 1882, p. 885.

Dans le but de vérifier cette hypothèse, j'ai fait les expériences suivantes :

(A) $0^g,50$ d'acide benzoylacrylique ont été dissous dans 10^{cm^3} d'eau, 5^{cm^3} d'alcool à 90° et 3^{cm^3} de lessive de soude.

(B) Expérience identique à (A) et n'en différant que par l'addition de 2^{cm^3} d'acétophénone.

Après 3 jours de contact, les deux solutions ont été traitées de la même façon : étendues de 20^{cm^3} d'eau, puis agitées avec 15^{cm^3} d'éther pour enlever en (B) l'excès d'acétophénone. Les liqueurs décantées ont été acidulées par l'acide acétique.

En (A), j'ai recueilli $0^g,27$ d'acide diphénylacétique brut et, en (B), $0^g,69$ du même acide.

On voit que la présence d'acétophénone favorise la formation d'acide diphénacylacétique.

D'autre part, si l'on calcule la quantité maxima d'acide diphénacylacétique que peuvent donner $0^g,50$ d'acide benzoylacrylique (sans addition d'acétophénone), on arrive au chiffre de $0^g,38$. Comme j'en ai obtenu $0^g,69$, il faut bien en conclure que non seulement l'acétophénone ajoutée favorise la formation de l'acide diphénacylacétique, mais de plus qu'elle prend part à sa formation.

J'en conclus que l'acétophénone se fixe en présence des alcalis sur l'acide benzoylacrylique et que sa fixation, indiquée par la formule de constitution bien connue de l'acide diphénacylacétique, se fait suivant le même mode qui sera indiqué plus loin pour l'acide cyanhydrique : le reste carboné se fixant en α et l'hydrogène en β.

J'ai fait plusieurs séries d'expériences comparatives avec et sans acétophénone, dans des conditions différentes d'alcalinité et de dilution, et, d'une façon constante, la présence d'acétophénone a augmenté les rendements en acide diphénacylacétique.

Il est probable que d'autres acétones, du type acétophé-

none, doivent pouvoir se fixer également sur la double liaison de l'acide benzoylacrylique ; je m'occupe de vérifier le fait.

ACTION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE.

L'acide cyanhydrique se fixe sur l'acide benzoylacrylique par simple dissolution de ce dernier dans la solution aqueuse de cyanure de potassium. La fixation qui, théoriquement, peut se faire sur la fonction cétonique ou sur la liaison éthylénique, se fait sur cette dernière ; et elle a lieu de telle sorte que le groupement CAz se lie au carbone α et l'hydrogène au carbone β.

On obtient, en effet, un acide benzoylpropionique α-cyané, identique à l'acide phénacylcyanacétique de M. Klobb ([1]).

Sa préparation est des plus simples :

Dans 50^{cm^3} d'eau on fait dissoudre 5^g d'acide benzoylacrylique hydraté et $2^g,50$ de cyanure de potassium.

Après 24 heures de contact à froid, on précipite par l'acide chlorhydrique.

L'acide obtenu est généralement coloré. Pour le purifier on le sèche d'abord à une douce température, puis on le dissout à chaud dans le benzène (12 parties pour 1 partie d'acide); après refroidissement on ajoute un peu d'eau et l'on agite. L'acide hydraté, peu soluble, cristallise.

J'ai trouvé pour ce composé les points de fusion : 70° pour l'acide hydraté et 103° pour l'acide anhydre ; M. Klobb indique 69° et 100°.

L'acide cristallisé dans l'eau retient 1^{mol} d'eau. Il présente du reste toutes les propriétés indiquées par M. Klobb, ce qui me dispense d'insister.

([1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXIX, 1894, p. 161, et t. CXXI, 1895, p. 463.

J'indiquerai seulement quelques réactions de précipitation :

La solution du sel de sodium, à 1 partie pour 25, ne précipite pas par le chlorure de baryum, ni par le chlorure de calcium, ni par le sulfate de magnésium ; elle précipite par l'azotate d'argent (précipité cristallisé), elle précipite par l'acétate mercurique (précipité cristallisé), elle précipite par le sulfate de cuivre et aussi par l'acétate neutre de plomb.

La solution à 1 pour 100 précipite encore par l'acétate mercurique, alors qu'elle précipite à peine par l'acétate de plomb et l'azotate d'argent.

Le sel ammoniacal est peu soluble dans l'ammoniaque concentrée et le sel de sodium également peu soluble dans les solutions de soude concentrées (lessive de soude).

Lactone de l'acide hydrobenzoylpropionique α-cyané (γ-phényl-α-oxy-α-cyanbutanoïque)

$$C^6H^5 - CHOH - CH^2 - CH(CAz) - CO^2H.$$

— L'hydrogénation par l'amalgame de sodium, à froid et en liqueur neutre, de l'acide benzoylpropionique α-cyané, donne l'acide-alcool correspondant. Cet acide se lactonise facilement en donnant la lactone

$$\underbrace{C^6H^5 - CH - CH^2 - CH(CAz) - CO}_{O}$$

Cette lactone fond à 132° ; elle est un peu soluble dans l'éther et le benzène, très soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau et les solutions froides des carbonates alcalins. Lorsqu'on la fait bouillir avec l'acide chlorhydrique à 10 pour 100, la fonction nitrile est hydratée et l'on obtient une lactone acide qui sera décrite ci-dessous.

Action des acides et des alcalis. Acide benzoylpropionique α-carboxylé

$$C^6H^5 - CO - CH^2 - CH(CO^2H)^2.$$



— L'acide benzoylpropionique α-cyané s'hydrate sous l'influence des alcalis et des acides à l'ébullition en donnant l'acide bibasique correspondant

$$C^6H^5 - CO - CH^2 - CH\langle{}^{CO^2H}_{CO^2H};$$

mais cette hydratation est toujours accompagnée de la décomposition partielle de l'acide bibasique, qui perd de l'acide carbonique et régénère de l'acide benzoylpropionique.

L'acide benzoylpropionique α-carboxylé a déjà été obtenu par Kues et Paal, qui l'avaient appelé, d'après le processus synthétique qu'ils avaient utilisé, *acide β-benzoylisosuccinique* (1).

A la vérité, l'acide que j'ai obtenu fond à 174°, tandis que Kues et Paal donnent 178°-179°, comme point de fusion de leur acide, mais par ailleurs les propriétés s'accordent.

Pour la saponification de l'acide benzoylpropionique α-cyané, on procède comme suit :

10g d'acide benzoylpropionique α-cyané sont chauffés 3 heures et demie au bain-marie bouillant, avec 50cm³ d'eau et 30cm³ de lessive de soude. Après refroidissement, on acidule avec précaution par l'acide chlorhydrique. L'acide obtenu est toujours mélangé d'acide benzoylpropionique et en outre fortement coloré. On le purifie par lavages à l'éther dans lequel il est peu soluble, et qui dissout aisément l'acide benzoylpropionique.

On peut aussi se baser, pour la séparation de l'acide benzoylpropionique α-carboxylé de son mélange avec l'acide benzoylpropionique, sur les propriétés suivantes :

1° Dans un mélange des sels alcalins des deux acides, l'acide acétique précipite la plus grande partie de l'acide

(1) *Ber. d. d. chem. Gesell.*, t. XXVIII, 1885, p. 3324.

benzoylpropionique et ne précipite pas du tout l'acide benzoylpropionique α-carboxylé.

2° Le sel de baryum de l'acide benzoylpropionique α-carboxylé est beaucoup moins soluble dans l'eau que le sel correspondant de l'acide benzoylpropionique.

Le résultat de cette préparation montre que l'acide benzoylpropionique α-carboxylé se décompose à chaud en liqueur alcaline. La même décomposition a lieu en liqueur acide.

$0^g,75$ d'acide sont dissous dans 20^{cm^3} d'eau additionnés de 10^{cm^3} d'acide chlorhydrique ($D = 1,17$). Après 1 heure d'ébullition au réfrigérant à reflux, l'acide recueilli contient la moitié de son poids d'acide benzoylpropionique.

L'acide benzoylpropionique α-carboxylé est très soluble dans l'alcool, notablement soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose pour la plus grande partie pendant le refroidissement.

L'acide, saturé par la potasse et dissous dans 20 parties d'eau :

Précipite par le chlorure de baryum, précipité d'abord amorphe qui ne tarde pas à cristalliser;

Précipite par le chlorure de calcium, moins abondamment;

Précipite par l'azotate d'argent, le sulfate de cuivre, l'acétate de plomb;

Ne précipite pas par le sulfate de magnésium.

Lactone de l'acide hydrobenzoylpropionique α-carboxylé (γ-phényl-γ-oxy-α-carboxylbutanoïque). — L'acide benzoylpropionique α-carboxylé, hydrogéné par l'amalgame de sodium, à froid et en liqueur neutre, donne un acide que je n'ai pas isolé, mais dont la lactone (I), peu soluble, s'obtient aisément :

$$\text{(I)} \qquad C^6H^5 - \underset{|}{CH} - CH^2 - \underset{|}{CH} - CO^2H.$$
$$O \text{———————} CO$$

Cet acide lactonique est isomère, mais non identique, avec l'acide phénylparaconique (II). Il fond à 106°; il est un peu soluble dans l'éther et dans le benzène, facilement soluble dans l'alcool, très peu soluble dans l'eau froide :

$$\text{(II)} \qquad \begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ C^6H^5 - CH - CH - CH^2 - CO. \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ O \text{―――――――――} \end{array}$$

ACTION DE L'AMMONIAQUE.

Quand on dissout l'acide benzoylacrylique dans l'ammoniaque et qu'on abandonne la solution à l'évaporation spontanée, le sel qui se dépose est le sel ammoniacal d'un acide aminé. L'ammoniaque s'est fixée sur la double liaison pour donner un acide ayant l'une des deux formules

$$C^6H^5 - CO - CH^2 - CH(AzH^2) - CO^2H$$

ou

$$C^6H^5 - CO - CH(AzH^2) - CH^2 - CO^2H,$$

et plus probablement la première.

Le sel ammoniacal fond vers 197°. Le dosage de l'ammoniaque par le procédé Ronchèze (1) m'a donné le résultat suivant :

	Trouvé.	Calculé.
Ammoniaque (AzH^3) pour 100.	8,10	8,095

Pour obtenir l'acide aminé, on le précipite de son sel ammoniacal par addition de la quantité théorique d'acide chlorhydrique. Il est très peu soluble dans l'eau, mais très facilement soluble dans les solutions acides ou alcalines.

L'étude de cet acide aminé n'est pas achevée.

(1) *Journ. de Pharm. et de Ch.*, 6e série, t. XXV, 1907, p. 611.

ACTION DE L'ANILINE.

Acide aniline-benzoylacrylique. — L'aniline se fixe rapidement sur l'acide benzoylacrylique en présence de carbonate de sodium.

1^g d'acide benzoylacrylique est dissous dans 10^{cm^3} d'eau à la faveur de 1^g de carbonate de sodium sec; on ajoute ensuite 1^{cm^3} d'aniline. Après 12 heures de contact, on acidule par l'acide acétique; il se forme un précipité d'abord huileux qui cristallise rapidement.

Le rendement est d'environ $1^g,20$.

Le composé obtenu, purifié par des lavages à l'éther, fond à 127°. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'éther et dans le benzène. A l'air, il s'altère lentement, se colore en brun et devient insoluble dans le carbonate de sodium.

Il est formé par simple addition de l'aniline à l'acide benzoylacrylique sans élimination d'eau. En effet, le titrage acidimétrique correspond à un poids moléculaire de 270 (la théorie demande 269).

Comme la fonction cétone reste libre, ce qu'indiquent les combinaisons caractéristiques que donnent la phénylhydrazine et l'hydroxylamine avec l'acide aniline-benzoylacrylique, on en conclut que dans ce dernier acide l'aniline est fixée sur la double liaison de l'acide benzoylacrylique. On est ainsi conduit à écrire ce composé

$$C^6H^5 - CO - CH^2 - CH(AzH - C^6H^5) - CO^2H$$

ou

$$C^6H^5 - CO - CH(AzH - C^6H^5) - CH^2 - CO^2H.$$

Je considère la première formule comme la plus probable.

Bouilli avec la soude diluée, il dégage de l'aniline et l'acétophénone. Bouilli avec de l'acide chlorhydrique dilué au tiers, il se dissout d'abord, puis se décompose; on voit

se former un dépôt sirupeux assez abondant que je n'ai pas encore étudié.

La solution alcoolique de l'acide aniline-benzoylacrylique s'altère peu à peu au contact de l'air; elle jaunit fortement et le produit isolé de cette dissolution au bout de quelques jours n'est plus complètement soluble dans le bicarbonate de potassium. Le nouveau composé qui prend naissance est jaune et fond à 138°.

Combinaison de la phénylhydrazine avec l'acide aniline-benzoylacrylique. — On dissout 1^g d'acide aniline-benzoylacrylique dans 15^{cm^3} d'eau additionnés de 1^g de carbonate de sodium; on ajoute 1^{cm^3} de phénylhydrazine qui se dissout immédiatement. Après un quart d'heure environ, on acidule par l'acide acétique.

Le précipité recueilli est un acide fondant à 151°, peu soluble dans l'éther, le benzène, un peu plus soluble dans l'alcool, surtout soluble dans l'acétone. Ses solutions s'altèrent assez rapidement au contact de l'air.

Titré alcalimétriquement, il donne le chiffre théorique pour la formule $C^{22}H^{21}Az^3O^2$.

ACTION DE L'HYDRAZINE, DE LA SEMICARBAZIDE, DE L'HYDROXYLAMINE.

Hydrazone de l'acide benzoylacrylique. — Cette hydrazone a été préparée par S. Gabriel et J. Colman [1], qui lui attribuent la constitution suivante :

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - C - CH = CH - CO^2H. \\ \qquad\quad \| \\ \qquad Az - AzH^2 \end{array}$$

Ils font remarquer qu'ils ont essayé en vain de passer, par déshydratation, de ce composé à la phénylpyri-

[1] *Ber. d. d. chem. Gesell.*, t. XXXII, 1899, p. 397.

dazone

$$C^6H^5 \langle \begin{matrix} C-CH=CH \\ Az - Az\,H \end{matrix} \rangle CO.$$

Peut-être la raison de ce fait pourrait-elle être trouvée dans une interprétation différente de la formule de ce composé. J'ai montré plus haut que l'ammoniaque, l'aniline se fixent très aisément sur la double liaison de l'acide benzoylacrylique; on pourrait donc supposer ici que la chaîne se ferme par une fixation analogue en donnant un acide pyrazoline-carbonique

$$\begin{matrix} C^6H^5 - C - CH^2 - CH - CO^2H. \\ \diagdown\!\!\diagdown \quad \diagup \\ Az - AzH \end{matrix}$$

J'ai fait agir le brome, à chaud, sur la solution acétique de l'hydrazone de l'acide benzoylacrylique; j'ai observé un abondant dégagement d'acide bromhydrique et obtenu un composé bromé cristallisé, qui répond, d'après la teneur en brome et le titrage acidimétrique, à la formule $C^{10}H^9BrAz^2O^2$. Dans l'hypothèse de l'acide pyrazoline-carbonique, ce serait le composé

$$\begin{matrix} C^6H^5 - C - CHBr - CH - CO^2H. \\ \diagdown\!\!\diagdown \quad \diagup \\ Az - AzH \end{matrix}$$

Il fond à 251° et n'est pas précipité de ses solutions alcalines par l'acide acétique, mais seulement par l'acide chlorhydrique. Les essais pour enlever HBr par la potasse alcoolique à l'ébullition n'ont pas réussi; le brome paraît être fortement fixé.

Oxime de l'acide benzoylacrylique. — L'oxime de l'acide benzoylacrylique se prépare aisément comme suit :

On dissout $0^g,50$ d'acide benzoylacrylique dans 10^{cm^3} d'eau additionnés de $0^g,50$ de carbonate de sodium sec; on ajoute $0^g,40$ de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 5^{cm^3} d'eau.

Après 24 heures, on acidule par l'acide acétique; la cristallisation se produit lentement.

L'oxime fond à 168° avec décomposition. Il est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool; l'acide chlorhydrique dilué le dissout à froid, l'addition d'acétate de sodium le reprécipite.

Semicarbazone de l'acide benzoylacrylique. — La semicarbazone de l'acide benzoylacrylique se prépare non moins facilement que l'oxime ou l'hydrazone.

Elle fond à 190°; elle est très peu soluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool froid, insoluble dans l'éther.

Elle ne se dissout pas immédiatement dans l'acide chlorhydrique étendu; mais, à l'ébullition, la dissolution se fait rapidement avec décomposition. Il se dégage du gaz carbonique et de l'ammoniaque est mise en liberté, sans doute par retour de la semicarbazide à l'hydrazine. La même réaction se produit par dissolution dans l'acide sulfurique concentré et froid.

L'étude de ces divers composés n'est pas terminée et fera l'objet d'un Mémoire suivant.

CHAPITRE III.

Acides *p*-méthoxy- et méthylène-dioxy-benzoylacryliques.

J'ai déjà obtenu ces acides par l'action de l'iode et du carbonate de sodium en excès sur les acides *p*-méthoxy- et méthylènedioxyphénylisocrotoniques (*voir* un Mémoire précédent). Mais j'ai voulu voir si la méthode qui m'a servi à passer de l'acide benzoylpropionique à l'acide benzoylacrylique pouvait être utilisée également pour l'obtention des deux autres acides.

ACIDE *p*-MÉTHOXYBENZOYLACRYLIQUE.

Le point de départ pour la nouvelle préparation de cet acide a été l'acide hydroanisalpyruvique

$$CH^3O - C^6H^4 - CH = CH - CHOH - CO^2H$$

que j'ai préparé antérieurement ([1]). Cet acide a été converti en acide *p*-méthoxybenzoylpropionique

$$CH^3O - C^6H^4 - CO - CH^2 - CH^2 - CO^2H$$

par la méthode indiquée par Fittig pour passer de l'acide hydrobenzalpyruvique (phényl-α-oxycrotonique)

$$C^6H^5 - CH = CH - CHOH - CO^2H$$

à l'acide benzoylpropionique ([2]). L'acide *p*-méthoxybenzoylpropionique a été ensuite bromé, puis converti en acide *p*-méthoxybenzoylacrylique.

Acide p-méthoxybenzoylpropionique

$$CH^3O - C^6H^4 - CO - CH^2 - CH^2 - CO^2H.$$

— On dissout $4^g,50$ d'acide hydroanisalpyruvique dans 400^{cm^3} d'eau bouillante additionnée de 50^{cm^3} d'acide chlorhydrique concentré. On maintient l'ébullition à reflux pendant 3 heures.

Par refroidissement, l'acide cherché se précipite, souillé d'une impureté résineuse. On l'en débarrasse par lavages à l'éther. Le rendement est de 50 pour 100.

L'acide fond à 147°. Il est peu soluble dans l'éther (environ 1 pour 100 à 13°), à peu près aussi insoluble dans le benzène, peu soluble également dans le chloroforme.

([1]) *Ann. de Ch. et de Phys.*, 8e série, t. XIV, 1908, p. 181.
([2]) *Liebig's Annalen*, t. CCXCIX, 1898, p. 20 et suiv.

Acide p-méthoxybenzoylpropionique bromé

$$CH^3O - C^6H^4 - CO - CHBr - CH^2 - CO^2H.$$

— 2^g de l'acide précédent sont dissous à chaud dans 30^{cm^3} de chloroforme; à la solution on ajoute la quantité théorique en brome (Br^2). Il se dégage beaucoup d'acide bromhydrique. On évapore le chloroforme à l'air libre et l'on purifie l'acide bromé par dissolution dans l'éther et additions ménagées d'éther de pétrole.

L'acide bromé fond à 114°; il est très soluble dans l'éther, un peu soluble dans le benzène et le chloroforme, insoluble dans l'éther de pétrole.

Acide p-méthoxybenzoylacrylique

$$CH^3O - C^6H^4 - CO - CH = CH - CO^2H.$$

— Pour la transformation de l'acide bromé en acide *p*-méthoxybenzoylacrylique, on suit les indications données plus haut pour la préparation de l'acide benzoylacrylique.

Les rendements sont très élevés, 85 à 90 pour 100.

L'acide obtenu par cette série de transformations est de tous points identique à celui que j'ai préparé par action de l'iode et du carbonate de soude sur l'acide *p*-méthoxyphénylisocrotonique.

Il possède les propriétés générales de l'acide benzoylacrylique : décomposition par les alcalis bouillants en *p*-méthoxyacétophénone et acide glyoxylique, combinaison facile par simple addition avec l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide cyanhydrique, l'aniline, etc.

ACIDE MÉTHYLÈNE-DIOXYBENZOYLACRYLIQUE.

Je serai plus bref encore sur la préparation de cet acide, qui se fait exactement en suivant la même marche que pour le précédent.

Le point de départ est l'acide hydropipéronalpyru-

vique $CH^2O^2 - C^6H^3 - CH = CH - CHOH - CO^2H$ que j'ai fait connaître récemment [1].

Acide méthylène-dioxybenzoylpropionique

$$CH^2O^2 = C^6H^3 - CO - CH^2 - CH^2 - CO^2H.$$

— La préparation se fait comme celle de l'acide *p*-méthoxybenzoylpropionique avec cette différence que, pour faciliter la dissolution de l'acide hydropipéronalpyruvique, on a ajouté 50$^{cm^3}$ d'alcool à 90° aux proportions d'eau et d'acide indiquées.

Le rendement est encore moins bon (30 pour 100 environ), la résinification étant plus abondante.

L'acide méthylène-dioxybenzoylpropionique fond à 136° ; il est très peu soluble dans l'éther (moins de 1 pour 100), peu soluble dans le chloroforme (à l'ébullition moins de 1^g pour 20$^{cm^3}$), très peu soluble dans l'eau.

Acide méthylène-dioxybenzoylpropionique bromé

$$CH^2O^2 = C^6H^3 - CO - CHBr - CH^2 - CO^2H.$$

— Le composé bromé se prépare comme l'acide *p*-méthoxybenzoylpropionique bromé. Il fond à 147° et est peu soluble dans le chloroforme.

Acide méthylène dioxybenzoylacrylique

$$CH^2O^2 = C^6H^3 - CO - CH = CH - CO^2H.$$

— La préparation est celle de l'acide benzoylacrylique.

Les réactions générales sont de tous points comparables.

---

(1) *Ann. de Ch. et de Phys.*, 8e série, t. XIV, 1908, p. 181.

RECHERCHES SUR LA TRIBOLUMINESCENCE;

Par M. D. GERNEZ.

Dès la fin du XVIII[e] siècle, un certain nombre de savants ont observé, en préparant du sulfate de potassium par des procédés divers, des phénomènes lumineux. Ces dégagements de lumière devenaient plus intenses si l'on agitait les vases dans lesquels se produisait la cristallisation du sel et cessaient définitivement au bout de quelques heures et rarement au bout de plusieurs jours. Aucun de ceux qui essayèrent de réitérer l'expérience, soit en cherchant à se placer dans les conditions initiales, soit en dissolvant à chaud les cristaux produits et les laissant refroidir, ne réussit à reproduire le phénomène.

Des manifestations lumineuses analogues furent observées avec le fluorure de sodium par Berzélius et Wöhler, qui reconnurent leur impuissance à réitérer l'expérience, et avec l'azotate de strontium par Pfaff, en 1815, dans une opération qu'il ne parvint pas à réussir une seconde fois et que Stierer a reproduite longtemps après.

C'est seulement en 1835 que Henri Rose, ayant observé une vive lumière *lors de la formation de cristaux d'anhydride arsénieux,* fit connaître les conditions dans lesquelles il faut se placer pour réussir à volonté l'expérience (1).

I. — Anhydride arsénieux.

Suivant H. Rose, on dissout de 10g à 15g d'anhydride arsénieux *vitreux* dans un mélange formé de 60g d'acide chlorhydrique fumant ordinaire et 20g d'eau. On fait

---

(1) Henri Rose, *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie,* t. XV, 1835, p. 481.

bouillir, pendant 10 à 15 minutes, et l'on abandonne au refroidissement aussi lentement qu'il est possible : l'anhydride arsénieux se dépose en cristaux transparents. Si le vase est dans une chambre obscure, *la formation de chaque cristal est accompagnée d'un éclair*. Par l'agitation *qui amène la production de beaucoup de nouveaux cristaux* il se produit un grand nombre d'éclairs, et, *aussi longtemps qu'il se sépare des cristaux*, l'agitation du vase provoque le dégagement de lumière, brillamment encore le deuxième et faiblement le troisième soir.

Voici maintenant l'interprétation de l'expérience donnée par H. Rose : l'anhydride arsénieux vitreux dissous dans la solution chlorhydrique conserve sa constitution vitreuse; mais, au moment où, par refroidissement, il se sépare du dissolvant pour former des cristaux octaédriques réguliers, cette transformation est accompagnée d'un dégagement d'énergie qui se traduit par une émission de lumière. Cette explication, que l'autorité de H. Rose imposait, en quelque sorte, fut universellement acceptée.

Cependant, très longtemps après, M. Bandrowski [1], ayant répété et varié l'expérience de H. Rose, la détruisit par la base en démontrant que l'anhydride arsénieux vitreux n'est pas indispensable à la production des phénomènes lumineux, car on peut les observer, dans les conditions où s'est placé H. Rose, en employant comme matières premières l'anhydride porcelanique, l'anhydride pulvérulent et même, contrairement à l'affirmation de H. Rose, les cristaux qui se sont déposés dans une expérience antérieure. Ce résultat est parfaitement exact. Comme M. Bandrowski a indiqué les faits sans en préciser les détails, je transcris ici les indications relatives à une de mes expériences qui confirme les siennes : j'ai

[1] BANDROWSKI, *Ueber Lichterscheinungen während der Krystallisation* (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XVII, 1895, p. 234).

dissous 70g d'anhydride arsénieux pulvérulent dans un mélange de 100g d'acide chlorhydrique fumant additionné de 33g d'eau distillée. Le liquide, après ébullition, a été filtré immédiatement sur du coton de verre et reçu dans un vase chaud à enveloppes multiples où il s'est refroidi très lentement. Les octaèdres déposés sur le fond du vase et les parois donnèrent lieu aux phénomènes lumineux qu'on observe lorsqu'on emploie l'anhydride vitreux. Ce résultat mettait à néant l'explication de H. Rose fondée sur la transformation de l'anhydride vitreux en cristallisé. M. Bandrowski en trouva une autre. Supposant, comme H. Rose, que la lumière était émise pendant la cristallisation (während der Kristallisation), il supposa que l'anhydride arsénieux chauffé, en solution chlorhydrique, à la température d'ébullition, se transforme en trichlorure d'arsenic, puis que, pendant le refroidissement, il se produit de l'anhydride arsénieux cristallisé par réaction inverse de la précédente, ces réactions étant exprimées par l'expression $As^2O^3 + 6HCl \rightleftharpoons 2AsCl^3 + 3H^2O$.

L'émission de lumière se produirait au moment où se forment les cristaux octaédriques. Cette explication est sans objet, car elle suppose que le dégagement de lumière se produit à la naissance des cristaux et pendant leur accroissement; or je montrerai plus loin que les cristaux apparaissent et grossissent sans qu'on puisse saisir dans ces deux périodes le moindre phénomène lumineux. Cependant, 10 ans après avoir été donnée par M. Bandrowski, cette même explication a été présentée par M. Guinchant ([1]), pendant que les Traités de Chimie les plus récents ([2]) continuaient à reproduire l'explication de H. Rose.

Voici comment je fus conduit à m'occuper de ce phé-

([1]) GUINCHANT, *Luminescence de l'anhydride arsénieux* (*Comptes rendus*, t. CXL, 17 avril 1905, p. 1101).

([2]) HENRI MOISSAN, *Traité de Chimie minérale*, t. I, 1904, p. 833.

nomène : j'avais eu l'occasion de préparer des solutions de corps, l'azotate et l'acétate d'uranyle, dont les cristaux sont susceptibles d'émettre de la lumière, et j'espérais provoquer un dégagement lumineux très intense en faisant cristalliser à partir d'un point toute la solution sursaturée refroidie lentement; au lieu d'une illumination brillante, je constatai l'absence absolue de tout phénomène lumineux. Cet échec me fit penser que les hypothèses de M. Rose sur l'origine des éclairs lumineux n'étaient pas fondées et c'est ce qui m'engagea à étudier soigneusement le phénomène. J'ai fait connaître les divers résultats de cette étude ([1]); je vais en indiquer rapidement les détails.

. Dans toutes mes expériences, je me suis placé dans les conditions précisées par H. Rose, en m'attachant scrupuleusement à les réaliser. Comme il s'agissait de saisir l'apparition d'un phénomène lumineux, j'ai fait les observations dans une chambre dont les parois sont noircies et dans laquelle ne pénètre aucune lumière extérieure. Pour être sûr de saisir les émissions lumineuses de faible intensité, j'ai reconnu, ainsi que l'ont fait tous ceux qui ont poursuivi des études de ce genre, la nécessité absolue de séjourner, dans l'obscurité complète, au moins 20 minutes avant le moment de l'observation, afin de reposer l'œil et le rendre susceptible d'être impressionné par les faibles lueurs.

Je me suis attaché, d'autre part, à réaliser le dispositif le plus efficace pour obtenir, par le refroidissement très lent des solutions chaudes, des cristaux limpides et de grandes dimensions. A cet effet, je place chaque solution

---

([1]) *Sur la lumière émise par les cristaux d'anhydride arsénieux* (*Comptes rendus*, t. CXL, 25 avril 1905, p. 1134). Huit jours après (*Comptes rendus*, t. CXL, 1er mai 1905, p. 1170), M. Guinchant écrivait : « C'est leur transformation (des cristaux) dans la modification cubique qui produit le phénomène. »

bouillante dans un vase cylindrique en verre de Bohême, dont les bords reposent sur ceux d'un vase un peu plus grand, entouré lui-même d'un troisième vase contenant une solution limpide de chlorure de calcium chauffée à l'ébullition. On peut facilement, à travers les parois transparentes des vases, voir ce qui se passe dans le vase central.

Les choses étant ainsi disposées, j'ai constaté les faits suivants :

1° *Ce n'est pas au moment où l'anhydride arsénieux dissous prend la forme cristalline que le dégagement de la lumière apparaît.*

Je me suis mis, dans la chambre noire, en présence des vases contenant la solution bouillante d'anhydride arsénieux, pendant la très longue durée du refroidissement, en ayant soin de ne communiquer aucun mouvement au vase et au liquide qu'il contenait, et je n'ai jamais perçu la moindre émission de lumière. Pourtant, en laissant pénétrer la lumière extérieure dans la chambre noire, je constatais qu'il y avait un dépôt abondant de cristaux limpides et brillants, ayant parfois des dimensions de 4^{mm} à 6^{mm}, sur le fond ou sur les parois latérales du vase.

Si, au lieu d'exagérer la lenteur du refroidissement, je laissais le vase, qui contenait la solution chlorhydrique, dépourvu des enveloppes extérieures, les cristaux se formaient plus vite, étaient plus nombreux et plus petits, mais toujours sans qu'il fût possible de percevoir une lueur.

Il en était de même quand je provoquais un refroidissement plus intense, en remplaçant le vase à chlorure de calcium par de l'eau glacée ou du chlorure de méthyle, malgré l'abondance du dépôt cristallin dont je constatais ensuite l'existence.

2° *L'émission lumineuse est provoquée à coup sûr par la rupture des cristaux d'anhydride arsénieux; ce corps est triboluminescent.*

Le moindre contact d'un corps dur contre un cristal déposé sur les parois latérales ou sur le fond du vase produit un éclair brillant au point touché. Il en est de même de la rencontre de cristaux butant contre les parois du vase ou se brisant par leur choc réciproque, effet auquel on donne une grande intensité en secouant le vase, qui s'illumine en un grand nombre de points. Si l'on réitère cette agitation, l'intensité du phénomène diminue et il faut, pour le provoquer à coup sûr, écraser les cristaux contre la paroi avec une tige rigide de fer, d'argent ou de platine. Ce dégagement de lumière n'a donc pas pour cause une transformation de l'acide vitreux en cristallisé, ni du chlorure d'arsenic dissous en anhydre arsénieux. C'est un phénomène de *triboluminescence* comme celui que présentent un grand nombre de matières organiques et autres.

3° *Il n'est nullement nécessaire de faire bouillir la solution chlorhydrique d'anhydride arsénieux pour obtenir des cristaux triboluminescents.*

J'ai reconnu en effet qu'en versant 20g d'eau dans 60g d'acide chlorhydrique, tous deux à la température de 20°, le thermomètre monte vers 40° et le mélange dissout une certaine quantité d'anhydride arsénieux. Le liquide filtré sur du coton de verre et refroidi lentement donne des cristaux qui émettent de la lumière quand on les écrase avec une tige rigide. On ne peut guère admettre qu'à une température inférieure à 40°, l'anhydride arsénieux dissous se soit transformé totalement en chlorure d'arsenic, condition regardée comme nécessaire par M. Bandrowski et, 10 ans après, par M. Guinchant, pour qu'il y ait réaction inverse et production de lumière.

4° *Cette triboluminescence de l'anhydride arsénieux n'est pas une propriété fugitive, elle peut se maintenir pendant des années.*

H. Rose avait annoncé que les manifestations lumi-

neuses s'éteignent graduellement. Très faibles le surlendemain de la préparation, elles ne sont plus perceptibles au bout de quelques jours. La manière dont il opérait explique ce résultat. Il agitait vivement le ballon contenant les cristaux baignés de liquide ; ces secousses détachaient les cristaux qui se brisaient contre les parois du vase ou par leurs rencontres réciproques. Les plus fragiles, une fois brisés, n'émettaient plus de lumière, et il ne restait bientôt que des fragments ou des cristaux trop petits pour être brisés par ce moyen. En procédant autrement, on obtient des résultats tout différents. A cet effet, après avoir préparé la cristallisation, comme il a été expliqué, on se borne à écraser un cristal contre la paroi du vase pour constater qu'il est triboluminescent ; on ne touche pas aux autres qui servent de témoins. On peut constater par des essais ultérieurs que leur propriété n'est pas éphémère. Depuis le 21 décembre 1904 jusqu'au 25 avril 1905, j'ai mis en expérience une quarantaine de vases dans lesquels l'anhydride arsénieux a été dissous dans des mélanges d'acide chlorhydrique fumant et d'eau de compositions diverses. Le liquide filtré bouillant a été reçu dans des vases de Bohême entourés d'autres contenant une solution chaude de chlorure de calcium, et l'ensemble a été abandonné à un refroidissement très lent dans une marmite norvégienne.

Dans le vase préparé le 21 décembre 1904, j'ai constaté après refroidissement que les cristaux étaient triboluminescents en écrasant avec une tige rigide un cristal baigné par le liquide. Je répétai cet essai, avec le même succès, de 3 jours en 3 jours ; au bout de 2 mois j'espaçai les essais de 7 jours et, quand j'ai publié ces résultats, le 25 avril 1905, *cent vingt-cinq jours* après la formation de ces cristaux, ceux que j'écrasais émettaient encore de la lumière ; pourrait-on dire qu'ils avaient conservé la propriété d'être triboluminescents ? A parler rigoureusement,

non. En effet, les cristaux étaient submergés dans le liquide où ils s'étaient formés ; or, pour éviter l'évaporation du dissolvant, j'avais couvert le vase, mais, pendant la longue durée de l'expérience, il avait éprouvé chaque jour des variations de température; lorsqu'elle s'élevait les cristaux se dissolvaient en partie, ils s'accroissaient au contraire pendant le refroidissement; or j'ai établi plus haut, par expérience, que les cristaux d'anhydride arsénieux qui se forment aux basses températures au moyen des variétés diverses de ce corps sont triboluminescents; on peut donc dire que les cristaux déposés depuis 125 jours sont formés, au moins à l'extérieur, de couches très récentes et que l'âge de ces cristaux n'a pas la longue durée indiquée.

Voici une expérience qui est à l'abri de cette critique : un autre vase, préparé le 28 décembre 1904 avec les mêmes précautions, ayant été fêlé quelques jours après, j'ai décanté le liquide et laissé les cristaux à sec. J'ai essayé ces cristaux les mêmes jours que ceux du vase précédent et ils ont continué, comme les autres, à émettre de la lumière à la rupture, le 25 avril 1905.

Quant aux trente-huit autres vases préparés à des époques échelonnées depuis le 21 décembre 1904 jusqu'au 24 avril 1905, ils ont donné lieu aux mêmes observations.

Dans quelques-uns, j'ai conservé les cristaux baignés par la solution chlorhydrique saturée ; dans les autres, j'ai laissé seulement les cristaux. Comme les assertions de H. Rose ne me permettaient pas d'espérer que les cristaux octaédriques d'anhydride arsénieux conserveraient si longtemps leurs propriétés luminescentes, j'avais employé dans la préparation de chaque solution chlorhydrique quelques grammes seulement de matière, ce qui ne permet pas de prolonger si longtemps l'expérience, pour la raison suivante : les observations se faisant dans l'obscurité, il peut arriver que la tige écrase à la fois plu-

sieurs cristaux, ce qui réduit le nombre des essais possibles. Dans la plupart de ces vases, après une trentaine d'essais fructueux régulièrement espacés, la tige ne rencontrait plus que des débris de cristaux et il fallait mettre fin à l'expérience; vingt-huit vases, dont le plus récent avait été préparé le 24 mars 1905, contenaient encore des cristaux triboluminescents le 16 février 1906.

Après le 25 avril 1905, j'ai continué les observations sur des vases qui contenaient une plus grande quantité de matière; je vais indiquer quelques résultats obtenus : un vase préparé le 5 avril 1905 contenait des cristaux manifestement luminescents baignés par le liquide où ils s'étaient produits. Pour empêcher l'évaporation du liquide, j'ai placé le vase sous une cloche, dans le laboratoire, où il a passé par des températures qui ont varié entre les limites 12° et 26°. Des essais ont été pratiqués à des époques très espacées les unes des autres. Ils ont montré que les cristaux ont émis à la rupture une vive lumière.

Les derniers essais ont été pratiqués avec le même succès les 1er et 6 février 1908, c'est-à-dire près de 3 ans après la dissolution de l'anhydride arsénieux dans l'acide chlorhydrique. On peut faire à cette expérience l'objection que les cristaux essayés doivent résulter, au moins en partie, de la dissolution, sous l'influence d'une élévation de température, d'une quantité de l'anhydride antérieurement solidifié, lequel s'est fixé ensuite, pendant le refroidissement, sur le noyau cristallin persistant, que par suite le cristal actuel est en partie relativement récent. J'ai, le 6 février 1908, séparé les cristaux du liquide qui les baignait, et n'ai laissé dans le vase que les cristaux qui, le 22 mai suivant, étaient encore triboluminescents.

D'autres expériences permettent de lever tout à fait cette objection. Un autre vase, mis en expérience le

16 février 1906, contenait des cristaux triboluminescents qu'on a séparés le jour de leur formation du liquide ambiant; essayés à diverses époques, ils donnaient chaque fois des éclairs très nets; il en fut de même le 1er et le 6 février 1908, puis le 22 mai suivant, c'est-à-dire plus de 2 ans après leur formation. Ces cristaux octaédriques avaient conservé leur transparence et leur réfringence initiales. La triboluminescence de l'anhydride arsénieux est donc loin d'être fugitive, puisqu'elle peut se conserver pendant plusieurs années.

II. — Sulfate de potassium.

Après avoir donné un moyen de mettre en évidence, à volonté, la luminescence de l'anhydride arsénieux, H. Rose chercha à résoudre le même problème en ce qui concerne le sulfate de potassium. La lumière émise par ce corps avait été observée par Placidus Hemrich en 1774, par Pickel de Würtzbourg en 1785, par Schönwald d'Elbing en 1786, par Giobert en 1789, par Schiller en 1791, par Herrmann, par Berzélius et Wöhler en 1823, par Pleischl de Prague et par Sager. Tous ces savants avaient obtenu un produit luminescent par des procédés divers. Aucun n'avait réussi à réitérer le phénomène même en employant comme matière première le produit obtenu.

H. Rose était convaincu que, dans ses expériences sur l'anhydride arsénieux, ce qui produisait la lumière était la transformation en cristaux de l'anhydride vitreux employé qui persistait à cet état dans la dissolution; il fut ainsi conduit à chercher le moyen d'amener, au préalable, le sulfate de potassium à l'état vitreux. Après divers essais à la suite desquels il observa une production de lumière, il trouva, dans les cristaux déposés, avec le sulfate de potassium, une certaine quantité de sulfate de sodium. Ce résultat le détermina à indiquer le procédé suivant pour obtenir à

coup sûr la production de cristaux luminescents (1) : fondre dans un creuset de platine, à poids moléculaires égaux, les sulfates de potassium et de sodium; couler le liquide qui se solidifie en une masse vitreuse, la dissoudre dans l'eau bouillante, la filtrer chaude et l'abandonner à un refroidissement très lent. La solution, *agitée pendant qu'elle revient à la température ordinaire, s'illumine d'une multitude d'éclairs.*

Pour expliquer ce phénomène, H. Rose admettait que, par la fusion du mélange, il s'est formé un *corps vitreux,* sulfate de potassium ou sulfate mixte de potassium et sodium, qui *entre à cet état vitreux en dissolution et y persiste, jusqu'au moment où,* par refroidissement, *il se transforme en cristaux* et abandonne l'excès de sulfate de sodium qui reste dissous. Cette transformation est accompagnée d'un dégagement d'énergie sous forme de lumière.

Poursuivant l'assimilation du phénomène à celui que lui a semblé présenter l'anhydride arsénieux, il affirme que les cristaux luminescents, obtenus dans une opération précédente, dissous dans l'eau bouillante et abandonnés au refroidissement, n'émettent plus de lumière en cristallisant. Enfin il ajoute que le sulfate de potassium fondu au préalable, mais seul, ne donne pas non plus de cristaux luminescents.

Longtemps après (2) M. Bandrowski, dans une étude très soignée de l'expérience de H. Rose, montra que le phénomène est d'autant plus facile à réaliser, qu'on se rapproche davantage de la composition $2K^2SO^4.Na^2SO^4$ pour constituer la masse fondue : dissoute dans l'eau bouillante, elle donne, par refroidissement, des cristaux luminescents.

(1) H. Rose, *Poggendorff's Annalen,* t. LII, 1841, p. 449 et 585.

(2) Bandrowski, *Zeitschrift für physikalische Chemie,* t. XVII, 1895, p. 240.

On a continué à admettre les affirmations suivantes : 1° la luminescence du sulfate de potassium se produit au moment de la naissance des cristaux ; 2° elle est due à ce que la matière fondue, qui a conservé en se dissolvant l'état vitreux, passe, pendant le refroidissement, à l'état cristallin avec dégagement d'énergie lumineuse ; 3° la condition nécessaire à l'émission de lumière est la formation préalable d'un sel double de nature vitreuse avec le sulfate de sodium ou un corps analogue ; 4° le sulfate de potassium même fondu, mais employé seul, ne donne pas de cristaux luminescents ; 5° le phénomène est très fugitif, on peut le manifester au plus pendant 3 ou 4 jours.

Les expériences que j'ai fait connaître ([1]) et celles que j'ai réalisées depuis sont en contradiction formelle avec ces affirmations, qu'il faut remplacer par les énoncés qui vont suivre :

1° *Ce n'est pas au moment de la naissance ou pendant l'accroissement des cristaux que se produit l'émission de lumière.* — Pour le démontrer, me conformant aux indications de H. Rose, j'ai fait le mélange de sulfate de potassium et de sulfate anhydre de sodium et l'ai fondu au creuset de platine. Cette opération est facile à réaliser, car l'addition du sulfate de sodium au sulfate de potassium en abaisse très notablement le point de fusion. J'ai coulé le liquide sur une lame de platine ; il s'est solidifié en une masse vitreuse que j'ai pulvérisée et dissoute dans l'eau bouillante.

La solution filtrée a été reçue dans un vase de Bohême entouré de plusieurs autres. Ce système, identique à celui que j'employais dans mes expériences sur l'anhydride arsénieux, réalisait un refroidissement d'une extrême lenteur et donnait de magnifiques cristaux. Il était installé dans une chambre absolument noire dans laquelle je

([1]) *Comptes rendus*, t. CXL, 8 mai 1905, p. 1234.

séjournais pendant des heures, attendant en vain la moindre manifestation lumineuse. En ouvrant le volet de la chambre noire, je constatais que j'avais assisté sans rien voir à la naissance et à l'accroissement de volumineux cristaux qui couvraient le fond et les parois latérales du vase.

Au lieu d'attendre un temps très long la production et le développement des cristaux, j'ai supprimé une, puis deux des enveloppes qui ralentissaient le refroidissement, ce qui donnait lieu à une production plus rapide et plus abondante de cristaux encore très nets; je n'ai jamais aperçu, dans les vases restés immobiles, le plus faible dégagement de lumière. Il ne s'en produisait pas davantage si j'amorçais la cristallisation par de fines poussières de sulfate de potassium. Ce n'est donc pas au moment où naissent les cristaux ni pendant qu'ils grossissent qu'il y a émission de lumière.

2° *C'est la rupture des cristaux qui détermine le phénomène lumineux.* — Si, dans la chambre noire, on brise un cristal déposé soit sur le fond du vase, soit sur ses parois latérales, un éclair très vif jaillit au point touché par la tige rigide de fer, d'argent ou de platine. L'effet de la rupture est immédiat et infaillible. Une autre manière de procéder, beaucoup moins précise, a été pratiquée par tous ceux qui ont accidentellement observé le phénomène : elle consiste à agiter vivement, par des secousses, le vase qui contient les cristaux; l'effet initial est très remarquable : on voit aussitôt jaillir, de tous les points de la masse liquide, une multitude d'éclairs qui l'illuminent brillamment. Mais, si l'on réitère l'expérience, l'effet devient plus faible et les secousses ultérieures donnent une lumière à peine sensible. Il est aisé d'expliquer ces particularités : les cristaux qui s'étaient déposés, étant secoués par le liquide, se heurtent entre eux et contre les parois du vase. Chacun de ces chocs produit l'effet

qu'on provoque intentionnellement lorsqu'on touche un cristal isolé avec un corps dur. Après des secousses réitérées fréquemment, une nouvelle agitation devient sans efficacité pour provoquer de nouvelles ruptures de cristaux.

H. Rose interprétait tout autrement ces phénomènes. Il attribuait la vive lumière initiale à la production abondante de nouveaux cristaux par le fait de l'agitation. L'expérience contredit, d'une manière absolue, cette manière de voir : en effet, si l'on attend, pour procéder à l'agitation, que le vase qui contient les cristaux baignés par le liquide ait pris, depuis longtemps, la température ambiante, auquel cas il n'y a plus de production nouvelle de cristaux possible, l'effet d'une secousse est aussi intense que si elle avait été effectuée avant le refroidissement. Quant à l'affaiblissement de la lumière après des secousses successives, H. Rose l'attribuait à la courte durée du phénomène.

3° *La condition nécessaire à l'émission lumineuse n'est pas la formation préalable d'une combinaison, de nature vitreuse, entre le sulfate de potassium et le sulfate de sodium anhydre, ou un autre corps analogue.* — Voici comment je suis arrivé à cette conclusion. J'ai d'abord répété les expériences de H. Rose et obtenu, comme lui, des cristaux luminescents, par rupture, avec le mélange indiqué des sulfates de potassium et de sodium. Comme lui encore, j'ai obtenu le même résultat en substituant aux sulfates de potassium et de sodium les séléniates et les chromates de ces deux métaux, et aussi en associant au sulfate de potassium le carbonate ou le chlorure de sodium. Dans ces deux derniers cas, on peut admettre que, par l'action prolongée de la chaleur sur le mélange en fusion, à haute température, il se fait, par double décomposition, la dose de sulfate de sodium nécessaire à la production du sel double exigée, suivant H. Rose, pour

la manifestation du phénomène. En poursuivant ces expériences, j'ai varié beaucoup les essais de ce genre en employant des composés sur lesquels H. Rose et M. Bandrowski n'avaient pas opéré ou qui leur avaient donné des résultats négatifs; j'ai remplacé, dans la production du mélange destiné à produire la matière vitreuse, le sulfate de sodium par les corps les plus divers : sulfate ou molybdate de lithium; azotate, arséniate ou tungstate de sodium; chlorure, bromure ou iodure de potassium; fluorure, bromure ou iodure de sodium; j'ai aussi associé, au sulfate de sodium, le tungstate ou le molybdate de potassium. J'ai constaté que, dans tous les cas, j'obtenais des résultats aussi brillants qu'avec le sulfate de sodium. Dans le cas où le corps substitué au sulfate était aussi un sel de sodium, la double décomposition possible entre ce sel et le sulfate de potassium, aux températures très élevées de la fusion du mélange, permettait de conclure à la formation d'une certaine dose de sulfate de sodium; mais il n'en était pas de même pour les expériences dans lesquelles j'avais employé exclusivement des sels de potassium ou du sulfate de potasse avec des sels de lithium. Je fus ainsi conduit à présumer que ces associations si diverses pouvaient n'avoir que l'effet suivant : constituer un milieu dans lequel le sulfate de potassium, dont le coefficient de solubilité en solution aqueuse est relativement faible, étant mélangé à des corps tous très solubles dans l'eau froide, devrait s'en séparer lentement pendant le refroidissement des solutions; il en résulterait des cristaux plus volumineux que ceux qui se produisent par le refroidissement d'une solution; de sulfate de potassium dans l'eau distillée. Je fus ainsi conduit à supprimer tout corps additionnel et à m'attacher à réaliser de beaux cristaux en solution aqueuse.

4° *Le sulfate de potassium fondu ou non au préalable est triboluminescent.* — J'ai fondu au chalumeau dans un

creuset de platine du sulfate de potassium, je l'ai dissous dans l'eau bouillante et j'ai laissé refroidir lentement la solution par les procédés que j'ai indiqués. J'ai d'autre part fait la même expérience avec du sulfate de potassium ordinaire et j'ai obtenu des cristaux qui émettaient une vive lumière lorsque je les brisais avec une tige rigide contre la paroi du vase. Le sulfate de potassium pur est donc nettement triboluminescent et il n'est pas nécessaire d'avoir recours aux opérations indiquées par H. Rose pour observer le phénomène. D'autres expériences, dans lesquelles les solutions de sulfate de potassium étaient saturées à des températures inférieures à 100°, donnèrent par refroidissement des cristaux triboluminescents; enfin, avec des solutions faites à froid et abandonnées à une évaporation lente à la température ordinaire, j'ai obtenu aussi des cristaux émettant des éclairs lumineux à la rupture. On pourrait d'après ces résultats s'étonner que ce fait ait échappé à tous ceux qui, après avoir observé fortuitement le phénomène, ont essayé vainement de le reproduire avec les cristaux mêmes qui s'étaient déposés et qu'ils avaient vus luminescents. Cela tient vraisemblablement à ce que les cristaux qui se déposent des solutions de sulfate de potassium rapidement refroidies sont très petits. D'autre part on essayait de produire la luminescence uniquement par l'agitation du ballon qui les contenait; or, dans ce cas, les petits cristaux glissent les uns sur les autres sans se briser et par suite ne donnent pas de lumière.

5° *Le dégagement de lumière n'est pas fugitif, il est au contraire d'une permanence parfaite.* — Depuis le 5 mars jusqu'au 10 mai 1904, j'ai mis en expérience une série de vases contenant les cristaux obtenus en fondant, au creuset de platine, du sulfate de potassium additionné des corps suivants en proportions diverses : sulfate et molybdate de lithium; chlorure, bromure et iodure de potassium; sulfate, carbonate, azotate, borate, arséniate,

bromure et iodure de sodium. Les cristaux qui s'étaient déposés pendant un refroidissement très lent ont été essayés depuis cette époque, tous les deux jours, puis à des intervalles plus espacés : ils ont été reconnus chaque fois comme étant triboluminescents, même après avoir été séparés du liquide au sein duquel ils s'étaient développés. Examinés le 4 mai 1905, c'est-à-dire un an après, ils émettaient de la lumière à la rupture, comme antérieurement. J'ai conservé quelques-uns de ces vases; les cristaux qu'ils contenaient ont été essayés le 27 juin, le 26 octobre et le 3 décembre 1905. A cette dernière date, c'est-à-dire 18 mois après leur préparation, ils ont été trouvés triboluminescents.

Mais voici des faits bien plus démonstratifs que ces observations : j'avais conservé les cristaux de sulfate de potassium d'origines diverses que je m'étais procurés en 1904 et ceux que j'avais obtenus par dissolution chaude et refroidissement ou par simple évaporation d'une solution saturée à froid, et j'ai constaté que depuis cette époque, chaque fois que j'ai brisé des cristaux de tous ces flacons, ils émettaient de la lumière. J'ai soumis avec le même résultat les cristaux de la collection de l'École Normale, préparés depuis un certain nombre d'années, et les ai trouvés triboluminescents. Parmi ces flacons qui contenaient du sulfate de potassium, j'en trouvai un qui se distingue des autres par sa forme plus ancienne. Il est remarquable par son origine : l'étiquette qu'il porte est écrite de la main de M. Pasteur. On y lit l'inscription suivante : « Sulfate de potasse, prismes hexagonaux réguliers (dimorphe) » et, plus bas : « La forme primitive des cristaux de sulfate de potasse ordinaire est le prisme rhomboïdal droit dont l'angle est de 119^d 30'. » Si l'on se reporte au *Mémoire sur le Dimorphisme, par M. L. Pasteur, agrégé préparateur à l'École Normale* (*Mémoire lu à l'Académie des Sciences, dans la séance du 20 mars*

1848), inséré aux *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, on trouve comment ces cristaux à un axe optique signalés par Brewster ont été préparés. On lit page 279 : « M. Mitscherlich ayant indiqué que le sulfate de potasse cristallisé au sein d'une solution de carbonate de soude était en prismes hexagonaux réguliers, j'ai essayé d'obtenir ainsi la deuxième forme de ce sel. La dissolution abandonnée à l'évaporation spontanée fournit d'abord une grande quantité de sulfate de potasse sous la forme dodécaédrique ordinaire ; l'eau mère décantée fut de nouveau abandonnée à l'évaporation et, au bout de quelques jours, on obtint de très gros cristaux en tables hexagonales qui appartenaient au prisme hexagonal régulier, ainsi que l'ont prouvé les phénomènes optiques. » Les cristaux de sulfate de potassium contenus dans ce flacon ont bien la forme indiquée par l'étiquette qu'il porte, *ils datent de* 60 *années;* j'ai constaté qu'ils sont très nettement triboluminescents : on est en droit d'affirmer que cette propriété du sulfate de potassium n'est nullement fugitive.

III. — Triboluminescence des composés métalliques.

En même temps que je précisais les faits établissant la triboluminescence de l'anhydride arsénieux et du sulfate de potassium, je cherchai à élucider les difficultés relatives à d'autres corps signalés depuis longtemps comme présentant des phénomènes de luminescence. Pour ces corps, de même que pour l'anhydride arsénieux et le sulfate de potassium, on supposait que la lumière se produit à la naissance des cristaux et pendant leur accroissement (1).

---

(1) J'ai publié les principaux résultats de cette étude dans les *Comptes rendus*, t. CXL, 15 mai 1905, p. 1337.

1. *Triboluminescence du fluorure de sodium.*

Berzélius avait annoncé avoir surpris des dégagements de lumière en évaporant lentement une solution aqueuse de fluorure de sodium; il avait ajouté qu'il n'avait pas réussi à reproduire le phénomène, en se servant des mêmes matières premières.

Si Berzélius a échoué c'est qu'il s'est contenté d'agiter le vase pour essayer de produire de la lumière, auquel cas, si les cristaux sont petits, ils glissent dans le liquide les uns sur les autres sans se briser. En prenant la précaution de produire des cristaux par évaporation très lente de la solution, j'en ai obtenu qui donnent une vive lumière dès qu'on les écrase, contre la paroi du vase, avec une tige rigide. Ils ont conservé cette propriété depuis le commencement de 1905, c'est-à-dire depuis trois années.

2. *Triboluminescence de l'azotate de strontium.*

La luminescence d'un autre corps, l'azotate de strontium, avait été signalée par Pfaff ([1]), qui ne put réussir une seconde fois l'expérience, même en se servant des produits qu'il avait employés. Plus de 20 ans après, Stierer ([2]) annonça qu'il l'avait observée en faisant cristalliser le produit de l'action de l'acide azotique sur le sulfure de strontium. Malgré ces affirmations M. Max Trautz, dans un très volumineux Mémoire ([3]), signala comme non triboluminescent l'azotate de strontium cristallisé, bien que j'aie affirmé le contraire, 3 mois auparavant ([4]). Je

---

([1]) *Journal für Chemie und Physik*, 1815, p. 275.
([2]) *Pharmaz. Centralblatt*, 1836, p. 400.
([3]) *Studien über Chemilumineszenz* (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. LIII, 19 août 1905, p. 46).
([4]) *Comptes rendus*, t. CXL, 15 mai 1905, p. 1337.

crois avoir découvert la raison de ces affirmations contradictoires. L'azotate de strontium cristallisé ordinaire a pour formule $Sr(NO^3)^2.4H^2O$; c'est du reste le seul qui soit mentionné dans les Traités de Chimie les plus récents : il n'est pas triboluminescent. Mais, comme on ne peut révoquer en doute les indications de Pfaff et de Stierer qui ont observé certainement le phénomène, j'ai cherché le corps qu'ils avaient eu entre les mains et je l'ai trouvé : c'est un autre hydrate dont j'ai déterminé la composition et qui a pour formule $Sr(NO^3)^2.2H^2O$. Il n'est, du reste, signalé dans aucun des Traités de Chimie minérale, même les plus récents. On le prépare facilement en faisant évaporer lentement dans une étuve, entre 40° et 50°, une solution saturée d'azotate de strontium. Ce corps est très nettement triboluminescent.

Comme il est moins hydraté que l'azotate de strontium ordinaire, on s'explique bien que Stierer l'ait obtenu en faisant cristalliser le corps dans un excès d'acide azotique. Mais cette condition n'est pas nécessaire, car j'ai préparé facilement les cristaux de cet hydrate en évaporant très lentement la solution dans l'eau pure à l'étuve.

Voici, du reste, une expérience facile à réaliser et dans laquelle ces cristaux se déposent à coup sûr.

On fait bouillir une solution aqueuse d'azotate de strontium au contact d'un excès de sel. On la filtre en laissant couler le liquide chaud dans un ballon de verre et on l'y maintient quelques minutes en ébullition. On bouche alors presque complètement le col du ballon pour empêcher l'entrée de parcelles solides du sel ordinaire pendant le refroidissement. Au bout d'un certain temps qui dépend de la concentration de la solution, il se dépose des cristaux brillants qui grossissent peu à peu. Ils sont formés de l'azotate de strontium à 2^{mol} d'eau. Après complet refroidissement, on les sépare en inclinant le ballon; le liquide s'écoule et, par quelques secousses, on peut faire

sortir les cristaux par le col du ballon. Essayés, même lorsqu'ils sont encore mouillés d'eau mère, ils sont très nettement triboluminescents.

Ceux que j'ai obtenus pour la première fois, en 1904, n'ont rien perdu aujourd'hui de leur propriété.

3. *Triboluminescence d'autres composés métalliques.*

Un important travail de M. Tschugaeff (1) avait mis en évidence la production de lumière par la rupture des cristaux d'un grand nombre de corps. Sur cinq cent dix composés chimiques examinés, il avait reconnu que cent vingt-sept sont triboluminescents et en avait donné la liste. Parmi ces corps, *cent dix-huit* sont des produits organiques, c'est-à-dire formés de carbone associé seulement à l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Parmi les *neuf autres,* il en est deux, le fluorure d'ammonium et l'oxalate d'ammonium, composés d'éléments non métalliques; deux autres contiennent du carbone et de l'azote associés l'un à un métal, c'est le cyanure mercurique, l'autre à deux métaux, c'est le platinocyanure de baryum; deux sont formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène associés à un métal, ce sont l'acétate d'uranyle et le tartrate acide de potassium. Les trois autres ne contiennent pas de carbone et sont considérés comme purement minéraux, ce sont l'azotate de baryum, l'azotate d'uranyle (2) et le sulfate de potassium (3).

Ce petit nombre de composés minéraux triboluminescents a conduit naturellement M. L. Tschugaeff à consi-

(1) L. Tschugaeff, *Triboluminescence des composés chimiques* (*Journal de la Société phys. chim. russe,* t. XXXII, 1900, p. 837, et *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* t. XXXIV, 1901, p. 1820).

(2) Déjà signalé par Ed. Becquerel, *La Lumière,* t. I. 1867, p. 38.

(3) Indiqué par Placidus Heinrich vers 1774.

dérer le phénomène comme une propriété qui serait, dans une large mesure, spéciale aux matières organiques ([1]).

Cette déduction m'a paru excessive. Il est bien connu, en effet, par les observations très anciennes de Heinrich, de Moiron, de Castella, de Werner, de Dessaigne ([2]), qu'un grand nombre de minéraux, notamment presque tous les silicates, ont la propriété de dégager de la lumière lorsqu'on les brise. Cependant il pouvait y avoir des doutes sur les observations anciennes qui ont été effectuées sur des minéraux. Ces produits, même lorsqu'ils sont bien cristallisés, sont souvent très complexes. Les procédés analytiques les meilleurs nous renseignent sur la nature des éléments qui les constituent et sur leurs poids relatifs, mais c'est avec une précision qui n'a rien d'absolu. Il arrive souvent que des cristaux de même forme et, en apparence, de même composition, trouvés dans des gîtes différents, n'ont pas tous telle propriété constatée chez certains d'entre eux : effet qui peut tenir à la présence de quantités d'un corps étranger assez petites pour échapper à l'analyse. Il peut se faire aussi qu'une parcelle minime d'un corps très actif communique à des cristaux très différents une propriété commune. J'ai pensé qu'il y aurait plus de sûreté dans les conclusions résultant des expériences à n'essayer que les composés chimiques préparés avec des corps dont on peut éliminer les éléments étrangers par les procédés les plus précis de purification.

([1]) Quelques autres corps avaient été signalés comme donnant lieu à des émissions lumineuses : le chlorate de baryum $BaCl^2O^6.H^2O$ indiqué par Wachter; les bromates de baryum, de strontium et de calcium, de même formule; le bromate de magnésium à $6H^2O$ et le bromate de sodium anhydre; mais MM. Trautz et Schörigin, qui les avaient indiqués (*Zeitschrift für wissensch. Photographie und Photochemie*, t. III, 17 février 1905, p. 80), considéraient le phénomène comme le fait de la cristallisation et lui avaient donné le nom de *Krystallo-lumineszenz*.

([2]) *Voir* GMELIN, *Handbuch der Chemie*, t. I, 1re édition, 1843, p. 193.

Les essais ont été faits, comme ceux des expériences précédentes, dans une chambre complètement noire et après un séjour préalable d'au moins 20 minutes. C'est pour n'avoir pas pris cette précaution que des observateurs n'ont pas constaté les propriétés des corps très faiblement luminescents.

De plus, lorsqu'un premier essai ne donnait pas de lumière, je ne me suis pas contenté d'une observation, j'en ai fait plusieurs et, si les cristaux étaient très petits, j'ai utilisé les procédés qui permettent d'en obtenir de plus volumineux, soit par une évaporation très lente, soit par le refroidissement ralenti à l'aide d'enveloppes multiples ou de la marmite norvégienne. J'ai réussi de cette manière à mettre en évidence non seulement la triboluminescence des composés chez lesquels elle avait été accidentellement observée, mais aussi dans un grand nombre d'autres, et à prouver que la triboluminescence des corps métalliques n'était pas une propriété réservée à un petit nombre de ces composés. J'ai publié le 25 mai 1905 ([1]) une liste comprenant soixante-quatorze composés purement métalliques et vingt-six combinaisons de métaux avec des acides organiques ayant à des degrés divers la propriété d'émettre de la lumière lorsqu'on en brise les cristaux.

Plus de 3 mois après, le 29 août 1905, M. Max Trautz ([2]) publia un Mémoire ayant pour titre : *Études sur la Chimiluminescence,* dans lequel il résume en quelques mots les expériences que j'avais publiées le 25 avril et le 8 mai sur l'anhydride arsénieux et le sulfate de potassium. Mais il ne dit pas un mot de la longue liste des composés métalliques triboluminescents qui avait paru 8 jours après, le 15 mai. D'autre part, il donne dans son

---

([1]) *Triboluminescence des composés métalliques* (*Comptes rendus,* t. CXL, p. 1337).

([2]) Max Trautz, *Studien über Chemiluminesszenz* (*Zeitschrift für physikalische Chemie,* t. LIII, p. 1-111).

Mémoire la liste détaillée des corps sur lesquels ont porté ses observations, sans faire aucune mention des résultats que j'avais fait connaître avant lui. Or mes résultats sont loin d'être toujours d'accord avec ceux qu'il indique et, d'autre part, son Mémoire étant postérieur de 3 mois au mien, ils paraîtront à tout lecteur attentif infirmés par ceux qu'il donne. Je me vois donc obligé de revenir sur les points où il y a désaccord, moins pour revendiquer la priorité des faits que j'ai annoncés que pour en confirmer la certitude.

J'ai eu soin, du reste, de recommencer mes expériences sur les composés à propos desquels les affirmations de M. Max Trautz et les miennes sont différentes, et je vais indiquer le résultat de cet examen qui confirme toutes mes expériences antérieures.

Je vais transcrire les noms des composés que j'ai trouvés très nettement luminescents. Je ferai suivre d'un astérisque les noms des corps sur lesquels nous avons opéré tous deux et obtenu le même résultat, et d'un numéro d'ordre ceux des corps dont j'ai affirmé aussi la triboluminescence que M. Max Trautz a niée plus tard. Les noms qui ne seront pas suivis d'un astérisque ni d'un numéro d'ordre sont ceux des corps que M. Trautz n'a pas étudiés.

1° Composés métalliques.

Arséniate monobarytique.
Azotate d'aluminium.
» de baryum (1).
» de cadmium (2).
» de didyme et potassium.
» de lanthane, ammonium et praséodyme.
» de lanthane et sodium.
» de lithine.
» de sous-oxyde de mercure (3).
» de strontium (4).
» d'uranyle *.

Borate d'ammonium *.
Biborate de potassium.
Biborate de sodium *.
Acide borique (5).
Bromate de baryum * ([1]).
» de potassium *.
» de sodium *.
Bromure de potassium *.
Bromure de sodium (6).
Chlorate de baryum *.
Chlorate de strontium *.
Chloroplatinate de potassium.
Chlorure de baryum *.
» de sodium (7).
» de strontium (8).
» de palladium tétra-ammonique.
Cyanure d'argent.
Cyanure mercurique *.
Cyanoferrure de lithium et potassium.
Fluorure d'ammonium *.
Fluorure de sodium *.
Fluozirconate de potassium.
Hyposulfate de potassium.
Hyposulfite de potassium.
Hypophosphate acide d'ammonium.
» » de potassium.
» » de thallium
Iodate d'argent.
Iodate de potassium (9).
Iodure de baryum (10).
Molybdate de magnésium.
» de potassium et sodium.
» acide de sodium anhydre fondu.
Orthophosphate diammonique.
» dichromique cristallisé.
» dimanganique cristallisé.
» monosodique (11).

([1]) La triboluminescence des bromates de baryum, de potassium et de sodium a été signalée par MM. Trautz et Schörigin, *Zeitschrift für Electrochemie*, t. XI, 26 mai 1905, p. 806; ils figurent dans ma Note du 15 mai 1905.

Orthophosphate monostrontique.
» d'uranyle.
Phosphite diplombique.
Phosphite monosodique.
Phosphomolybdate d'ammonium cristallisé.
» de potassium.
» de sodium.
Pyrophosphate disodique (12).
» tétrasodique.
» thalleux.
Platinocyanure de baryum *.
» de lithium.
» de magnésium (13).
» de potassium et sodium.
» d'yttrium.
Sulfate d'aluminium et ammonium (14) } aluns.
» » cæsium (15) } aluns.
» » potassium (16) } aluns.
» » rubidium (17) } aluns.
» » thallium } aluns.
Sulfate de cadmium.
» de cérium (18).
» de cuivre (19).
» de lithium (20).
» de lithium et potassium.
» de magnésium et ammonium.
» de magnésium et potassium.
» de nickel et ammonium (21).
» de nickel et potassium.
» de potassium *.
» d'uranyle (22).
» d'uranyle et potassium.
» d'yttrium.
» de zinc et potassium.
» de zinc et thallium.

2° *Sels métalliques d'acides organiques.*

Acétate d'uranyle *.
Acétate d'uranyle et sodium.
Camphorate de sodium (23).
Citrate d'ammonium.

Formiate de calcium.
» de cuivre.
» de lithium.
» de sodium.
» de strontium.
» de zinc.
Malate acide d'ammonium actif.
» » » inactif.
» » de calcium inactif.
Naphtionate de sodium.
Oxalate neutre d'ammonium *.
Oxalate acide de lithium.
Phénylène-bisulfite de potassium.
Phénylsulfate de sodium.
Quinate de calcium.
Quinate de magnésium.
Acide quinique (24).
Succinate d'ammonium.
Sulfanilate de sodium.
Tartrate acide d'ammonium droit.
» neutre d'ammonium droit.
» neutre d'ammonium gauche.
» acide de cæsium droit.
» acide de potassium droit *.
» neutre de potassium droit *.
» acide de rubidium droit.
» acide de sodium droit.
» d'ammonium et sodium droit.
» d'ammonium et sodium gauche.
» de potassium et sodium droit (25).
» de potassium et sodium gauche.
» acide de thallium droit.
» neutre de thallium droit.
» d'antimonyle et de thallium.

Cette liste comprend cent vingt et un composés chimiques : quatre-vingt-deux sont purement minéraux, les trente-six autres sont des sels minéraux à acides organiques. Parmi ces corps que j'avais signalés comme étant triboluminescents, il y en a quarante-quatre qui ont été étudiés par M. Trautz. Dans ce nombre sont compris huit

des neuf composés que M. L. Tschugaeff a signalés, le neuvième est contesté par M. Trautz. Il n'y a donc que trente-six corps sur lesquels nous nous sommes prononcés, M. Trautz et moi. Or, sur trente-six corps, il s'en trouve onze seulement que nous constatons tous deux triboluminescents et vingt-cinq que M. Trautz affirme ne l'être pas. C'est l'énormité du nombre de ces divergences qui m'a engagé à publier le présent Mémoire. J'avais conservé les produits sur lesquels j'avais opéré, dans les vases qui avaient servi. J'ai vérifié mes expériences antérieures, que j'avais du reste répétées plusieurs fois avant de les publier; elles m'ont donné les mêmes résultats en 1908 qu'en 1904 et 1905, ce qui prouve la persistance du phénomène. J'ai jugé utile de rechercher quelles étaient les circonstances qui avaient pu conduire M. Trautz à nier la triboluminescence de vingt-cinq composés que j'avais toujours vus émettre de la lumière lorsque j'en brisais les cristaux. Je crois avoir réussi dans cette recherche et je vais en indiquer les résultats, en suivant l'ordre du Tableau.

1. *Azotate de baryum.* — Signalé par M. L. Tschugaeff comme l'un des quelques corps minéraux triboluminescents. M. Trautz le considère comme douteux; il a opéré sur des cristaux ayant jusqu'à 1^{cm} d'épaisseur. Je dois faire une remarque applicable à d'autres cas semblables : c'est qu'il est difficile de briser un cristal de cette dimension en l'appuyant entre un corps dur et la paroi de verre d'un vase. J'ai réussi maintes fois l'expérience avec des cristaux de 3^{mm} à 4^{mm} d'épaisseur.

2. *Azotate de cadmium.* — On a facilement de volumineux cristaux de ce composé. Pour montrer qu'ils sont triboluminescents, on en met quelques-uns au fond d'un mortier de verre, on les écrase avec le pilon et les éclairs lumineux apparaissent. M. Trautz opérait sur des morceaux de la matière fondue ayant de 1^{cm} à 2^{cm}, mais sans utiliser le mortier.

3. *Azotate mercureux.* — M. Trautz opérait sur des cristaux de 5^{mm} à 20^{mm}. Il est très probable que c'étaient des groupements de cristaux. Or j'ai constamment observé que, lorsque les cristaux accolés se séparent les uns des autres, il n'y a jamais de dégagement lumineux; on n'en observe que dans les cas de rupture. Les cristaux sur lesquels j'ai opéré sont très nets, très brillants, n'ont pas plus de 2^{mm} à 3^{mm} et donnent un éclair à chaque rupture.

4. *Azotate de strontium.* — M. Trautz a sans nul doute opéré sur des cristaux de l'hydrate $SrAz^2O^6.4H^2O$ qui ne sont pas triboluminescents; mais le composé triboluminescent observé par Pfaff et Steiner est, comme je l'ai démontré (*voir* p. 23), l'hydrate $SrAz^2O^6.2H^2O$ qu'on obtient à l'étuve par évaporation d'une solution concentrée.

5. *Acide borique.* — M. Trautz a employé l'acide borique en paillettes et ne l'a pas trouvé luminescent. S'il avait pris la peine de nourrir ces paillettes en les dissolvant partiellement dans l'eau saturée chaude et laissant refroidir, puis réitérant cette opération plusieurs fois, il aurait eu des cristaux plus épais qui donnent de la lumière à la rupture.

6. *Bromure de sodium.* — On fond le corps dans un petit creuset de platine, on le coule sur une plaque et on laisse refroidir. On obtient de la lumière au premier choc, même en opérant sur un globule, gros comme un pois.

7. *Chlorure de sodium.* — M. Trautz note que les cristaux de 2^{mm} à 3^{mm} ne sont pas luminescents. Il a dû opérer sur des associations de petits cristaux qui se séparent sans se briser. J'ai toujours observé que les cristaux homogènes bien transparents sont luminescents lorsqu'on les brise; il en est de même pour les cristaux plus volumineux dont la rupture exige un choc plus violent.

8. *Chlorure de strontium.* — Ce corps, amené en

fusion, coulé en plaque et refroidi, donne un éclair au premier choc. Le chlorure hydraté n'est pas luminescent.

9. *Iodate de potassium.* — Les cristaux de 3^{mm} à 4^{mm} sont nettement triboluminescents. M. Trautz n'a opéré que sur de petits cristaux.

10. *Iodure de baryum.* — On peut opérer sur une quantité minime de matière qu'on fond dans un creuset de platine. Longtemps après le refroidissement, on la met dans un mortier de verre et, à chaque coup de pilon, on voit un brillant éclair.

11. *Orthophosphate monosodique.* — M. Trautz a opéré sur une poussière cristalline ; or il est bien connu que les fragments de corps triboluminescents ne donnent plus de lumière perceptible lorsqu'ils sont très petits. J'ai opéré sur le composé $PO^4.NaH^2.2H^2O$.

12. *Pyrophosphate disodique.* — Ce corps est manifestement triboluminescent. M. Trautz opérait sur des cristaux de 3^{mm} à 8^{mm}, qu'il aurait dû écraser au mortier pour observer le phénomène.

13. *Platinocyanure de magnésium.* — M. Trautz a employé des cristaux de 5^{mm} à 10^{mm}; ces cristaux sont très durs. De petits cristaux de 2^{mm} à 3^{mm} m'ont donné une belle lumière. Tous les platinocyanures que j'ai essayés se sont comportés de même.

14. *Alun d'ammonium.* — M. Trautz a sans doute employé de trop petits cristaux (1^{mm} à 2^{mm}) accolés les uns aux autres. En brisant au mortier un gros cristal on obtient immédiatement un dégagement de lumière.

15. *Alun de cæsium.* — M. Trautz n'a rien observé avec des cristaux de 1^{mm} à 2^{mm}; s'il avait nourri ces cristaux qu'on peut obtenir aussi volumineux qu'on veut, car leur solution aqueuse se sursature facilement, il eût facilement observé la triboluminescence avec des cristaux de 3^{mm} à 4^{mm}, mais bien homogènes, car les agrégats de cristaux se séparent sans émettre de lumière.

16. *Alun de potassium.* — M. Trautz a employé des cristaux de 5^{mm} à 40^{mm}. Il est vraisemblable, ou bien qu'ils n'étaient que des agrégats, ou s'ils étaient homogènes qu'il ne les a pas brisés, car, dans un mortier de verre, le choc du pilon détermine le dégagement de lumière.

17. *Alun de rubidium.* — Mêmes observations que pour l'alun de cæsium. Cet alun est très nettement triboluminescent.

18. *Sulfate céreux.* — Employé en fins cristaux, M. Trautz ne l'a pas trouvé triboluminescent. On peut cependant mettre en évidence cette propriété avec un cristal de 2^{mm} à 3^{mm}, qui, au premier choc, s'illumine. Si l'on n'a que le corps pulvérulent, on en prend une pincée, on fait une solution chaude qu'on laisse évaporer au fond d'une petite capsule et l'on obtient un ou deux cristaux très suffisants pour montrer avec éclat le phénomène.

19. *Sulfate cuivrique.* — M. Trautz a opéré sur des cristaux de 30^{mm} à 50^{mm} qui étaient sans doute des associations cristallines; il n'a obtenu aucune lumière. Avec des cristaux très nets de 3^{mm} à 4^{mm} j'ai obtenu de la lumière à chaque rupture.

20. *Sulfate de lithium.* — M. Trautz s'est contenté d'une poussière cristalline qui ne peut rien donner d'appréciable. Il lui eût été facile d'obtenir des cristaux magnifiques de ce sel par évaporation; ils sont nettement luminescents.

21. *Sulfate de nickel et ammonium.* — Les cristaux que M. Trautz a employés avaient de 1^{cm} à 2^{cm}. Il est nécessaire pour les briser de les frapper violemment, car ils sont très durs. Il est possible qu'il n'a opéré que sur des associations de cristaux qui se séparent facilement, mais n'émettent pas de lumière. Les cristaux de 3^{mm} à 4^{mm} que j'avais préparés moi-même depuis longtemps sont nettement triboluminescents.

22. *Sulfate d'uranyle.* — M. Trautz a opéré sur des

cristaux fins, sans doute feutrés. Ceux que j'avais préparés n'ont que quelques millimètres d'épaisseur et donnent une vive lumière à la rupture.

23. *Camphorate de sodium.* — C'est une poudre fine que M. Trautz a employée pour ses expériences; or on sait que les corps triboluminescents pulvérisés ne donnent pas de lumière perceptible. J'ai fait cristalliser lentement ce sel et il a émis de la lumière à la rupture des cristaux.

24. *Acide quinique.* — La matière utilisée par M. Trautz était pulvérulente : j'ai eu soin de faire cristalliser cet acide et l'ai obtenu très triboluminescent.

25. *Tartrate droit de potassium et sodium* (*sel de Seignette*). — Il suffit de briser des cristaux de ce sel n'ayant que 3^{mm} à 4^{mm} pour observer le dégagement de lumière. Avec des cristaux de 2^{cm} à 5^{cm} on ne peut manifester l'émission de lumière que par le choc d'un pilon de verre contre le fond d'un mortier de verre.

Ces explications m'ont paru nécessaires pour montrer que la liste des composés métalliques que j'ai indiqués comme triboluminescents ne doit être en rien modifiée par les affirmations contraires données par M. Trautz, 3 mois plus tard.

IV. — Les racémates triboluminescents.

Diverses tentatives ont été faites en vue de trouver une relation entre la constitution moléculaire de certains corps et la propriété qu'ils ont ou n'ont pas d'émettre de la lumière perceptible à l'œil lorsqu'on les brise dans l'obscurité. Les recherches ont principalement porté sur les matières organiques par la raison que leur constitution a été l'objet d'études plus avancées que celles qui sont relatives à la structure des corps métalliques. M. Andréocci [1]

[1] *Gazetta chimica italiana,* t. XXIX, 1899, p. 516.

a étudié avec soin sous ce rapport un certain nombre de combinaisons nouvelles du groupe santonique. Les faits qu'il a observés l'ont conduit à formuler plusieurs conclusions qui, ne reposant que sur un nombre très limité de faits, ne semblent pas devoir prendre un caractère sérieux de généralité. A l'appui de l'une de ces conclusions, M. Tschugaeff [1] a mis en évidence quelques remarques résultant de la comparaison des composés racémiques avec leurs constituants symétriques : il les a résumées dans le Tableau suivant, dans lequel le signe + indique un corps triboluminescent et le signe — un corps qui ne l'est pas :

	Droit.	Gauche.	Racémique.
Camphoroxime $C^{10}H^{16}AzO$	+	+	—
Sulfhydrate de carvone $C^{10}H^{14}H^{15}$	+	+	—
Acide tartrique $COOH-CHOH-CHOH-COOH$	+		—
Tartrate droit acide de potassium $C^6H^5KO^6$	+		—
Chloranilide mentholique $C^6H^5-CH\langle{O-CO \atop OCH.CH^3}$		+	—
Acide malique $COOH-CHOH-CH^2-COOH$		+	—

Si l'on considère seulement les camphoroximes et les sulfhydrates de carvone, on voit que les deux antipodes optiques sont triboluminescents et que le racémique ne l'est pas. Tel est le fait que M. Tschugaeff a essayé de généraliser en disant : lorsque les deux constituants sont triboluminescents, le racémique résultant de leur union ne l'est pas. Mais le reste du Tableau qu'il donne à l'appui de cette proposition est incomplet. Laissons de côté les chloranilides mentholiques et les acides maliques, dont les variétés droites n'ont pas été étudiées.

Examinons le reste du Tableau : acides tartriques et tar-

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXXIV, 8 juin 1901, p. 1820, et *Société physico-chimique russe*, t. XXXVI, 8 février 1904, p. 1245-1263.

trates acides de potassium. M. Tschugaeff n'a pas expérimenté sur l'acide tartrique gauche; l'acide droit est triboluminescent, il n'est pas certain *a priori* que le gauche le soit aussi. Je me suis proposé de compléter le Tableau, en ce qui concerne les composés tartriques. J'ai profité pour cela de ce que j'avais jadis préparé pour M. Pasteur de l'acide tartrique gauche en utilisant une provision d'acide racémique qui n'était pas épuisée. Je me suis servi de ce qu'il en restait après avoir purifié, par plusieurs cristallisations successives, la matière première et m'être assuré qu'elle ne contenait pas trace d'acide tartrique.

J'ai reconnu que l'acide tartrique gauche sur lequel M. Tschugaeff ne s'était pas prononcé est nettement triboluminescent : ce qui vient à l'appui de la remarque suscitée par les observations sur les camphoroximes et des sulfhydrates de carvone.

En ce qui concerne les tartrates acides de potassium, j'ai préparé le sel gauche sur lequel on n'avait pas encore expérimenté et je l'ai trouvé triboluminescent. Si je m'en étais rapporté aux indications du Tableau ci-dessus où le racémate acide de potassium figure comme n'étant pas triboluminescent, la règle proposée était confirmée par un quatrième exemple. Mais j'ai jugé nécessaire de contrôler par mes observations personnelles les indications précédentes : j'ai préparé du racémate acide de potassium pur et je l'ai trouvé triboluminescent comme ses constituants, contrairement à l'affirmation de M. Tschugaeff, admise aussi par M. Trautz. La règle proposée se trouve donc en défaut en ce qui concerne les tartrates acides de potassium.

Je dois toutefois faire une remarque. En admettant que les racémiques ne sont pas triboluminescents tandis que leurs constituants le sont, on est conduit à supposer que, ces derniers étant dissymétriques, il y a une relation de

causalité entre la triboluminescence et la dissymétrie moléculaire. L'exemple des tartrates acides de potassium est moins bien choisi que celui des acides tartriques, car les tartrates acides de potassium contiennent, au lieu d'un des 2^{at} d'hydrogène qui dans les acides tartriques sont remplaçables par les métaux, 1^{at} de potassium. Pour se rapprocher davantage, au point de vue de la symétrie, du cas des acides tartriques, il convient d'examiner les tartrates neutres.

En ce qui concerne les opérations que j'ai effectuées sur les racémates, je dois indiquer une précaution que j'ai cru nécessaire de prendre : celle de constater au préalable que les solutions étaient sans action sur la lumière polarisée. Même pour des racémates préparés avec l'acide qui ne contient pas trace d'acide tartrique, il peut arriver que quelques-uns se comportent comme le racémate double d'ammonium et de sodium. Les solutions de ce corps saturées aux températures inférieures à 30° laissent déposer des cristaux des tartrates droit et gauche qui constituent le racémate. De plus, comme je l'ai démontré jadis, une parcelle de sel gauche tombée dans la solution grossira aux dépens du sel gauche dissous, laissant le sel droit dans la dissolution. Le dépôt salin qu'on recueillera agira donc sur la lumière polarisée. Il n'en sera jamais ainsi pour ceux des racémates qui n'ont pas cette propriété de se dissocier en leurs constituants lorsqu'ils sont dissous dans l'eau.

En poussant plus loin cette étude, j'ai préparé le racémate neutre de potassium et constaté qu'il n'est pas triboluminescent. Or j'ai indiqué antérieurement que le tartrate neutre droit l'est et l'expérience m'a montré qu'il en est de même du tartrate neutre gauche. C'est donc un nouvel exemple à ajouter aux trois autres en faveur de la proposition de M. Tschugaeff. De plus, j'ai trouvé un cinquième groupe de trois corps qui se comportent de

la même manière : le racémate neutre d'ammonium qui n'est pas triboluminescent, tandis que les tartrates neutres le sont tous deux.

Enfin j'ai rencontré un sixième groupe dans lequel les deux constituants peuvent être considérés, pour des positions particulières dans la molécule des deux métaux qu'il contiennent, comme formant par leur combinaison un racémique : ce sont les tartrates droit et gauche de potassium et sodium, tous deux luminescents, susceptibles de donner par leur union le racémate double de ces deux métaux, l'un des sels de Scacchi, qui n'est pas triboluminescent.

Je n'ai pas réussi à obtenir d'autres groupes confirmant la proposition de M. Tschugaeff.

Voici l'exposé des nombreux essais que j'ai tentés sur des sels neutres, des sels acides et des sels doubles :

1. *Racémates métalliques.*

1° *Racémates neutres.* — Les racémates neutres de cæsium, de lithium, de rubidium, de sodium, de thallium que j'ai obtenus en saturant de l'acide racémique pur par les carbonates de ces métaux, puis en évaporant les solutions aqueuses, étaient bien cristallisés : tous ont été trouvés triboluminescents.

Les tartrates neutres droit et gauche de cæsium, assez bien cristallisés, n'ont été ni l'un ni l'autre triboluminescents. Le composé racémique est triboluminescent, ses constituants ne le sont pas : c'est l'inverse de la proposition de M. Tschugaeff.

Les tartrates neutres droit et gauche de lithium n'ont été obtenus que sous forme d'une masse pulvérulente dont les grains n'apparaissent cristallins qu'au microscope. Le frottement de cette poudre entre deux corps durs n'a pas

donné de lumière perceptible. Le résultat est donc le même que pour les composés du cæsium.

Le tartrate neutre droit de rubidium est nettement triboluminescent, les cristaux peu abondants de tartrate gauche que j'ai obtenus ne l'étaient pas. Dans ce groupe le racémique est triboluminescent, ainsi qu'un seul de ses constituants.

Les tartrates neutres droit et gauche de sodium sont tous deux triboluminescents comme le racémate. Il en est de même des tartrates neutres droit et gauche de thallium.

La proposition de M. Tschugaeff n'est donc applicable à aucun de ces groupes de composés.

2° *Racémates acides*. — J'ai préparé par les procédés ordinaires les racémates acides d'ammonium, de potassium, de rubidium, de sodium et de thallium, et j'ai placé les solutions aqueuses de ces composés dans les conditions les plus favorables pour obtenir des cristaux s'accroissant lentement et convenablement espacés, et je les ai trouvés tous triboluminescents.

Les tartrates droit et gauche de chacun des mêmes métaux, obtenus dans des conditions analogues, ont tous émis de la lumière à la rupture.

Les résultats obtenus avec ces cinq groupes de composés sont encore en opposition avec la proposition de M. Tschugaeff.

3° *Racémates doubles*. — J'ai utilisé ce qui me restait de matières premières pour préparer un certain nombre de racémates doubles qui, comme les composés précédents, n'avaient pas encore été étudiés à ce point de vue. Ce sont :

Les racémates d'ammonium et lithium,
» d'antimonyle et potassium,
» de cæsium et lithium,
» de lithium et potassium,

Les racémates de lithium et rubidium [1],
» de lithium et sodium,
» de lithium et thallium.

Tous ces sels doubles sont triboluminescents.

Il en est de même des tartrates droits (les seuls que j'aie préparés) correspondant à quelques-uns d'entre eux et qui sont :

Les tartrates droits d'antimonyle et potassium,
» de lithium et rubidium,
» de lithium et thallium,
» de sodium et thallium.

La proposition de M. Tschugaeff ne s'applique donc pas à ces composés.

2. *Racémates de bases organiques.*

Pour compléter ces recherches, j'ai jugé à propos d'étudier les racémates et les tartrates de quelques bases organiques.

M. Tschugaeff avait reconnu que le tartrate neutre droit de quinine est triboluminescent. J'ai préparé le tartrate neutre gauche et le racémate neutre de cette base, en dissolvant à chaud, dans l'alcool à 90 pour 100, les poids d'acide et de cette base nécessaires pour une réaction complète. J'ai obtenu des cristaux qui, après refroidissement de la solution et évaporation de l'alcool, ont été très brillamment triboluminescents, comme le sulfate droit de quinine. Le composé racémique et ses constituants ont la même propriété.

J'ai préparé de même le racémate acide de cinchonine

---

[1] La luminescence très brillante de ce sel double a été signalée pour la première fois par M. Wyrouboff (*Bulletin de la Société minéralogique de France,* t. VI, p. 61). Elle n'est pas fugitive, comme on le pensait alors; les cristaux que j'ai préparés ont conservé depuis plusieurs années leurs propriétés initiales.

en dissolvant dans l'eau chaude de l'acide racémique et y ajoutant le poids de cinchonine strictement nécessaire pour obtenir le sel acide. Il se produit des cristaux qu'on fait de nouveau cristalliser pour les purifier : après dessiccation ils sont triboluminescents à la rupture. En procédant de la même manière avec les acides tartrique droit et gauche, j'ai obtenu de beaux cristaux nacrés qui, après dessiccation, émettaient de la lumière à la rupture.

Avec la strychnine, j'ai préparé deux groupes de trois corps : les sels acides et les sels neutres. J'ai d'abord dissous dans l'eau les poids d'acide racémique et de strychnine exactement nécessaires pour obtenir le racémate acide et j'ai fait cristalliser le sel produit; je l'ai trouvé triboluminescent. En opérant de la même manière avec les acides tartriques droit et gauche, j'ai obtenu des sels cristallisés qui se sont montrés triboluminescents, après dessiccation. J'ai ensuite transformé ces trois composés en sels neutres par l'addition de poids de strychnine égaux à ceux qu'ils contenaient. J'ai constaté que les divers cristaux obtenus étaient tous triboluminescents.

Avec la brucine, j'ai fait directement les trois sels neutres : racémate et tartrates droit et gauche. Les cristaux des sels obtenus ont émis de la lumière à la rupture. J'ai ensuite fait directement les trois sels acides, et les cristaux obtenus du racémate et des deux tartrates ont été triboluminescents.

Ces divers résultats infirment donc la proposition de M. Tschugaeff, qui exigerait que les racémiques ne fussent pas triboluminescents.

Je citerai enfin une expérience dont les matières premières m'ont été très obligeamment prêtées par M. Gabriel Bertrand : elle est relative aux érythrites. L'érythrite, anciennement connue, extraite de certains lichens, n'est pas triboluminescente. J'ai essayé l'érythrite gauche, dont on doit la découverte à M. Maquenne, et l'érythrite droite

obtenue pour la première fois par M. G. Bertrand. Toutes deux sont nettement triboluminescentes. Quant au produit obtenu par la fusion de poids égaux des deux corps droit et gauche, qu'on pourrait appeler *racémique,* il est aussi triboluminescent, en contradiction avec la proposition de M. Tschugaeff. Telle qu'elle a été énoncée, cette proposition n'a donc en aucune façon les caractères de généralité qu'on lui a attribués.

Cependant, étant donné l'état encore imparfait de nos connaissances sur la structure moléculaire des édifices cristallins des composés, même organiques, j'estime qu'il serait prématuré d'affirmer qu'il n'y a *aucune* relation entre le phénomène de la triboluminescence et le caractère de symétrie ou de dissymétrie des molécules cristallines.

Examinons, en effet, les résultats des expériences précédentes :

1° En ce qui concerne les érythrites, on pourrait faire remarquer que le produit de la fusion de poids égaux des érythrites droite et gauche est un racémique douteux, puisque sa production sursaturée ou le produit surfondu cristallise au contact d'un cristal soit droit, soit gauche;

2° Les racémates des bases organiques indiquées ne sont pas absolument symétriques, puisque la base est elle-même dissymétrique;

3° Les racémates métalliques doubles peuvent être considérés comme dissymétriques, puisque les atomes d'hydrogène basiques sont remplacés par deux métaux différents;

4° Il en est de même des racémates acides qui contiennent à la fois de l'hydrogène basique et un métal;

5° Quant aux racémates neutres qui contiennent au lieu d'atomes d'hydrogène basiques des atomes d'un même métal, on les considère comme de véritables racémiques. Pourtant, on peut imaginer que ces atomes métalliques ne

soient pas nécessairement toujours rattachés aux atomes de carbone des groupements acides de manière à être symétriquement placés.

A défaut d'une règle générale, on est ainsi conduit à cette conclusion certaine : il existe un grand nombre de composés formés de molécules cristallines dont la structure est dissymétrique qui présentent le phénomène de la triboluminescence.

SYNTHÈSES AU MOYEN DES DÉRIVÉS ORGANOMÉTALLIQUES MIXTES DU ZINC. CÉTONES-ALCOOLS β ET CÉTONES NON SATURÉES αβ ACYCLIQUES;

PAR MM. E.-E. BLAISE ET M. MAIRE.

Il n'existe pas, actuellement, de méthode générale permettant de préparer une cétone non saturée acyclique de constitution donnée, et c'est là le problème que nous avons cherché à résoudre.

Nous avons d'abord songé à employer les dérivés organométalliques mixtes du magnésium. On sait que la fonction ortho-éther est transformée par ces dérivés en fonction cétone, et cette remarque nous a conduits à essayer leur action sur l'éther semi-orthoxalique.

Comme l'indiquent les schémas suivants, on doit obtenir une cétone-alcool α tertiaire pouvant, par déshydratation, donner une cétone non saturée αβ. L'éthéro-iodure de magnésium-éthyle donnerait, par exemple :

$$CO^2C^2H^5-\underset{\displaystyle O-C^2H^5}{\underset{|}{C}}(O-C^2H^5)^2 \rightarrow \begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>\underset{\displaystyle O-Mg-I}{\underset{|}{C}}-C(O-C^2H^5)^2{\scriptstyle\diagdown C^2H^5}$$

$$\rightarrow \begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-CO-C^2H^5 \rightarrow \begin{matrix}C^2H^5\\CH^3-CH\end{matrix}\!\!\geqslant C-CO-C^2H^5.$$

L'expérience confirme ces prévisions, et cette méthode peut, dans certains cas, rendre des services; mais elle a l'inconvénient d'exiger, pour que la réaction soit complète, l'emploi d'une grande quantité de dérivé magnésien et, de plus, elle ne présente aucun caractère de généralité.

Nous avions également pensé pouvoir obtenir des cétones non saturées en faisant réagir les dérivés organomagnésiens sur l'éther β-éthoxycrotonique. La fonction éther-sel semblait devoir être seule attaquée et transformée en fonction alcool tertiaire, et l'action des acides minéraux aurait ensuite conduit à la cétone non saturée, comme le montrent les schémas suivants :

$$CH^3-\underset{\substack{|\\ O-C^2H^5}}{C}=CH-CO^2C^2H^5 \rightarrow CH^3-\underset{\substack{|\\ O-C^2H^5}}{C}=CH-\underset{\substack{|\\ OH}}{C}{\begin{matrix}\diagup R\\ \diagdown R\end{matrix}}$$

$$\rightarrow CH^3-CO-CH=C{\begin{matrix}\diagup R\\ \diagdown R\end{matrix}}.$$

L'expérience nous a montré qu'il y avait, au contraire, attaque de la fonction éther-oxyde, et l'on obtient, en fait, la cétone

$$CH^3-\underset{\substack{|\\ R}}{C}=CH-CO-R$$

en grande partie sous forme de polymère.

Les dérivés organomagnésiens ne conduisent donc qu'à des cétones de types particuliers et avec des rendements généralement mauvais, surtout si l'on évalue celui-ci par rapport à l'iodure alcoolique employé.

Les dérivés organométalliques mixtes du zinc nous ont, au contraire, conduit à la solution du problème que nous cherchions à résoudre. L'idée la plus simple qui se présente immédiatement à l'esprit est de faire réagir ces dérivés sur les chlorures des acides non saturés; mais, en général, on n'obtient pas ainsi de bons résultats, sauf dans un

seul cas : celui où le carbone β de l'acide est disubstitué. Ce fait tient à ce que la réaction ne s'arrête pas au terme cétonique, mais transforme à son tour la fonction cétone en fonction alcool tertiaire, celle-ci passant ensuite à l'état d'éther-sel [1] :

$$CH^2 = \overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}} - CO - Cl \rightarrow CH^2 = \overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}} - C \begin{matrix} \diagup R' \\ OH \\ \diagdown R' \end{matrix}$$

$$\rightarrow CH^2 = \overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}} - \underset{\underset{\displaystyle R'}{|}}{\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{C}}} - O - CO - \overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}} = CH^2.$$

Il est assez remarquable que les chlorures des acides dont l'atome de carbone β est disubstitué se comportent normalement et fournissent la cétone non saturée correspondant au dérivé zincique employé avec un excellent rendement. Nous ajouterons d'ailleurs que, si les carbones α et β portent tous deux un alcoyle, comme c'est le cas pour l'acide tiglique, le rendement en cétone est encore satisfaisant, car la quantité d'éther-sel d'alcool tertiaire qui prend naissance est assez faible.

L'action des dérivés organométalliques mixtes du zinc sur les chlorures des acides non saturés permet donc déjà de préparer les cétones non saturées du type

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ R' \diagup \end{matrix} C = CH - CO - R''$$

dans d'excellentes conditions, et celles qui répondent au type

$$R - CH = C(R') - CO - R''$$

dans des conditions encore satisfaisantes.

Dans tous les autres cas, il faut avoir recours à une

(1) E.-E. Blaise et A. Luttringer, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 760.

méthode indirecte. Comme la méthode générale la plus commode pour la préparation des acides non saturés consiste dans la déshydratation des acides alcools β si faciles à obtenir [1], l'idée venait naturellement à l'esprit de transformer les acides-alcools en cétones-alcools et de déshydrater ensuite celles-ci. Le mode opératoire est alors le suivant : la fonction alcoolique de l'acide-alcool est éthérifiée par action du chlorure d'acétyle, puis l'acide acétoxylé est transformé en chlorure par action du trichlorure de phosphore, ou, de préférence, au moyen du chlorure de thionyle. En traitant le chlorure d'acide par un dérivé organométallique mixte du zinc, on obtient une cétone acétoxylée qu'il suffit alors de saponifier et de déshydrater :

$$\begin{aligned}
&CH^2OH - CH(R) - CO^2H \\
&\quad \rightarrow CH^3 - CO - O - CH^2 - CH(R) - CO^2H \\
&\quad \rightarrow CH^3 - CO - O - CH^2 - CH(R) - CO - Cl \\
&\quad \rightarrow CH^3 - CO - O - CH^2 - CH(R) - CO - R' \\
&\quad \rightarrow CH^2OH - CH(R) - CO - R' \\
&\quad \rightarrow CH^2 = C(R) - CO - R'.
\end{aligned}$$

Cette méthode nous a fourni d'excellents résultats dans tous les cas où la fonction alcool de l'acide est primaire ou secondaire, si l'on en excepte un seul cas : celui de l'acide hydracrylique. Elle conduit aux cétones non saturées répondant aux types suivants :

$$CH^2 = C(R) - CO - R', \qquad R'' - CH = C(R) - CO - R',$$
$$R'' - CH = CH - CO - R'.$$

Si le groupement alcoolique de l'acide-alcool est tertiaire, l'éthérification n'est plus possible sans déshydratation; mais, comme nous l'avons indiqué, les cétones non

(1) REFORMATSKY, *Journal f. pr. Ch.*, t. LIV, p. 469. — E.-E. BLAISE, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 551.

saturées peuvent alors être préparées directement à partir des chlorures des acides non saturés.

En ce qui concerne la méthode que nous venons d'indiquer, deux points particuliers sont à signaler : l'un est relatif au peu d'activité fonctionnelle du groupement cétonique des cétones acétoxylées, et l'autre, à la saponification de ces mêmes cétones.

En général, le groupement cétonique des cétones β-acétoxylées se comporte comme fort peu actif. C'est ainsi que, le plus souvent, il nous a été impossible d'obtenir les *p*-nitrophénylhydrazones, les phénylhydrazones, les benzylphénylhydrazones et les semicarbazones correspondantes. La seule réaction toujours positive est la coloration jaune rouge, stable en milieu acétique, qu'on obtient par action du nitroprussiate de soude, en présence d'une trace de potasse. Cette dernière réaction n'ayant qu'une valeur très secondaire, il y avait lieu de se demander si les cétones acétoxylées possédaient bien la constitution cétonique. Théoriquement, en effet, on pourrait les écrire des deux manières suivantes :

$$R-\underset{\displaystyle O-CO-CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^2-CO-R' \quad \text{(I)}.$$

$$R-CH-CH^2-C(-R')(-O-CO-CH^3), \text{ avec un pont } O \text{ entre } CH \text{ et } C \quad \text{(II)}.$$

Ces schémas expliquent tous deux d'une manière satisfaisante la formation d'une cétone non saturée par saponification et déshydratation. Les méthodes chimiques ne paraissant pouvoir conduire à aucun résultat, en ce qui concerne la constitution des cétones acétoxylées, nous avons cherché à mettre en évidence l'existence d'une chaîne fermée par la détermination des volumes moléculaires. Un corps de formule (II) devrait, en effet, avoir un volume moléculaire moindre que celui d'un composé répondant à la formule (I).

Pensant, d'ailleurs, que ce genre de déterminations ne peut conduire à des conclusions valables que par comparaison, nous avons déterminé, à titre comparatif, la diminution de volume moléculaire due à la fermeture des chaînes oxydique et lactonique. La détermination des volumes moléculaires d'un certain nombre de corps, dont la densité avait été prise à l'état liquide, nous a d'abord montré que les résultats obtenus dans ces conditions ne conduisent à aucune conclusion. Ce fait tient évidemment à ce que, dans ces conditions, les molécules sont plus ou moins associées. Pour éliminer cette cause d'erreur, il est nécessaire d'opérer en solution, et ce n'est qu'en solution aqueuse que les résultats deviennent véritablement probants.

Cependant, par suite du peu de solubilité d'un grand nombre de corps organiques dans l'eau, nous avons été amenés à faire quelques déterminations dans l'alcool à 96° étendu de trois fois son poids d'eau environ. Toutes les densités ont été prises à 24° et rapportées à l'eau à 4° et au vide. Les valeurs des volumes atomiques sont celles que M. Traube a données et, pour les solutions aqueuses, le covolume a été pris égal à 12,4. Nous avons adopté ce même covolume pour les solutions hydroalcooliques, l'expérience ayant montré que, pour des corps de constitution connue, on ne constate pas d'écart vraiment notable entre les valeurs trouvées expérimentalement et celles qu'on calcule en prenant pour valeur du covolume le nombre 12,4. Quant au covolume relatif aux composés dont la densité a été prise à l'état liquide, nous lui avons attribué la valeur 26,6 obtenue par interpolation entre celles que M. Traube a données et qui sont relatives aux températures de 20° et 25°.

Le Tableau suivant résume les résultats les plus intéressants que nous avons obtenus :

	V. M. (état liquide).			V. M. (alcool $\frac{1}{4}$).			V. M. (eau).		
	Trouvé.	Calculé.	Différence.	Trouvé.	Calculé.	Différence.	Trouvé.	Calculé.	Différence.
$(C^2H^5)^2C - CH^2$...... O	120,1	128,7	- 8,6	101,2	114,5	-13,3	»	»	»
CH^3-CH-CH(CH^3)-CH^2 O———CO	112,4	128,0	-15,6	103,0	113,8	-10,8	97,7	113,8	-16,1
CH^3-CO-O-CH^2— —C(CH^3)^2-CO-C^2H^5	176,1	181,8	- 5,7	169,3	167,6	+ 1,7	»	»	»
$CH^2OH - C(CH^3)^2$— — CO — C^2H^5	136,3	144,2	- 7,9	»	»	»	129,7	131,0	- 1,3

Comme on le voit, pour les composés qui renferment réellement une chaîne fermée, lactonique ou oxydique, la diminution du volume moléculaire due à la fermeture de la chaîne est très notable. Au contraire, dans le cas de la cétone β-acétoxylée, la variation est de l'ordre de celles qu'on observe pour les corps normaux en chaîne ouverte. Les cétones β-acétoxylées doivent donc être considérées comme possédant la forme cétonique (I). D'ailleurs nous en avons obtenu depuis quelques-unes qui donnent des paranitrophénylhydrazones parfaitement définies. Comme, d'autre part, les cétones-alcools correspondantes possèdent toujours tous les caractères de la fonction cétone, lorsqu'elles sont isolables, le peu d'activité de la fonction cétonique dans les cétones acétoxylées ne peut être attribué qu'à l'éthérification de la fonction alcoolique, fait assez digne de remarque.

La saponification des cétones acétoxylées peut donner naissance à plusieurs réactions, suivant les conditions dans lesquelles on opère. Si l'on chauffe une cétone acétoxylée avec de la potasse aqueuse à 20 pour 100 au bain-marie, en agitant fréquemment, on obtient directement la cétone non saturée correspondante, sans formation de cétone-alcool. Il semble que l'alcali élimine simplement 1^{mol}

d'acide acétique :

$$R - CH(O - CO - CH^3) - CH^2 - CO - R'$$
$$= CH^3 - CO^2H + R - CH = CH - CO - R'.$$

Mais en même temps se produit toujours une réaction de dédoublement, la molécule étant coupée au niveau de la fonction alcool, avec formation d'une aldéhyde et d'une cétone :

$$R - CH(OH) - CH(R') - CO - R''$$
$$= R - CHO + R' - CH^2 - CO - R''.$$

L'aldéhyde qui prend ainsi naissance est d'ailleurs aussitôt résinifiée par action de l'alcali. Ce dédoublement est surtout marqué si l'on opère avec la potasse alcoolique. Au point de vue du rendement en cétone non saturée, les conditions expérimentales qui nous ont donné les meilleurs résultats sont les suivantes : on mélange la cétone acétoxylée avec de la potasse aqueuse à 20 pour 100 employée en léger excès (10 pour 100) et l'on soumet à l'agitation mécanique en flacon bouché pendant 24 heures. Au bout de ce temps la saponification est totale. On sature de carbonate de potasse en refroidissant, on épuise à l'éther, on sèche la solution éthérée sur le carbonate de potasse, on chasse le dissolvant au bain-marie, et l'on fractionne le résidu dans un vide convenable. On obtient alors deux produits très facilement séparables, dont l'un, en proportion très considérable, est la cétone non saturée cherchée et dont l'autre est la cétone-alcool correspondante, généralement en quantité minime, sauf dans le cas où le carbone α étant disubstitué la déshydratation normale est impossible. Si l'on veut transformer la cétone-alcool en cétone non saturée, il suffit de la faire bouillir quelques instants avec de l'acide sulfurique à 20 pour 100. Au total, le rendement en cétone non saturée atteint facilement 80 pour 100.

Nous ajouterons enfin que les chlorures d'acides β-acétoxylés sont en général peu stables ; il convient donc de les préparer à température peu élevée (50° à 60°) et l'on doit procéder avec beaucoup de précaution à leur distillation dans le meilleur vide possible. Au surplus, cette distillation n'est nullement indispensable, comme l'expérience nous l'a montré. On peut, sans aucun inconvénient, se contenter de chauffer le chlorure brut, vers 50°, au bain-marie dans le vide jusqu'à ce que l'excès de chlorure de thionyle ait été complètement éliminé. Toutefois, la cétone acétoxylée obtenue en partant d'un chlorure d'acide non distillé présentera toujours une légère odeur sulfurée qui disparaît d'ailleurs par le traitement alcalin consécutif.

De toutes les cétones non saturées αβ-acycliques qu'on peut prévoir, seules les alcoylvinylcétones restent en dehors des méthodes que nous venons d'indiquer. En effet, bien que nous ayons trouvé un procédé avantageux pour la préparation de l'hydracrylate d'éthyle, nous n'avons pu réussir à saponifier cet éther sans le déshydrater. La difficulté a été tournée dans ce cas par l'emploi du chlorure de β-chloropropionyle, et les alcoylvinylcétones, ainsi que les cétones β-chloréthylées correspondantes, ont fait l'objet de plusieurs Mémoires qui ont été publiés antérieurement.

Partie expérimentale.

ACTION DES DÉRIVÉS ORGANOMAGNÉSIENS SUR L'ÉTHER SEMI-ORTHOXALIQUE.

Éthyl-3-hexanol-3-one-4. — L'éther semi-orthoxalique est préparé habituellement par action de l'éthylate de

sodium sur l'éther dichloroglycolique (1). Cette méthode nous ayant donné des résultats très médiocres, nous y avons substitué avec beaucoup d'avantage la suivante : 1^{mol} d'éther dichloroglycolique et 2^{mol} d'éther absolu sont mélangées dans un ballon. On y ajoute peu à peu 2^{mol} de pyridine et le chlorhydrate de la base ne tarde pas à se précipiter. La réaction terminée, on reprend par l'eau qui dissout le sel, on lave à l'acide sulfurique étendu pour enlever toute trace de pyridine, et, enfin, on lave avec une solution de bicarbonate de potasse et l'on sèche sur le sulfate de sodium anhydre. Le rendement atteint dans ces conditions 70 à 75 pour 100, et, en outre, la préparation est plus rapide et plus aisée.

Nous avons fait réagir l'iodure de magnésium-éthyle sur l'éther semi-orthoxalique, et l'expérience nous a montré que, pour que la réaction fût complète, il était nécessaire d'employer 5^{mol} de dérivé organomagnésien. Ce fait tient évidemment à ce que les fonctions éther-oxyde bloquent une partie du dérivé organométallique, l'atome d'oxygène de ces fonctions passant à l'état quadrivalent. La cétone-alcool se forme avec un très bon rendement. C'est un liquide bouillant à 68° sous 11^{mm}.

Analyse. — Subst. : 1827; CO^2 : 4457, H^2O : 1826. C pour 100 : 66,53; H pour 100 : 11,18; calculé : 66,67 et 11,11.

Par déshydratation, la cétone-alcool fournit l'éthylhexénone qui sera décrite plus loin.

ACTION DES DÉRIVÉS ORGANOMAGNÉSIENS SUR L'ÉTHER β-ÉTHOXYCROTONIQUE.

Méthyl-3-*heptène*-3-*one*-5. — L'action normale des dérivés organomagnésiens sur l'éther β-éthoxy-crotonique

(1) ANSCHÜTZ, *Lieb. Ann.*, t. CCLIV, p. 31.

serait représentée de la manière suivante :

$$CH^3 - C(O - C^2H^5) = CH - CO^2C^2H^5$$
$$\rightarrow CH^3 - C(O - C^2H^5) = CH - C \begin{matrix} \diagup R \\ - O - H. \\ \diagdown R \end{matrix}$$

Après régénération de la fonction cétone, on aurait eu une cétone à fonction alcoolique tertiaire dont la déshydratation aurait conduit à une cétone non saturée :

$$CH^3 - CO - CH = C \begin{matrix} \diagup R \\ \diagdown R \end{matrix}.$$

Mais, en réalité, l'action des dérivés magnésiens est toute différente. La fonction éther-sel est transformée en fonction cétone et, en même temps, le groupement éthoxyle est remplacé par un alcoyle :

$$CH^3 - C(O - C^2H^5) = CH - CO^2C^2H^5$$
$$\rightarrow CH^3 - C(R) = CH - CO - R.$$

3^{mol} d'éthéro-iodure de magnésium-éthyle ont été versés dans 1^{mol} d'éthoxycrotonate d'éthyle en solution éthérée. On décompose ensuite par l'eau et l'on entraîne par un courant de vapeur. Au début, il passe une certaine quantité d'un liquide mobile, peu soluble dans l'eau et qu'on sépare. La vapeur n'entraîne plus ensuite que très lentement une huile assez visqueuse.

Le liquide mobile bout assez mal vers 60° sous 10^{mm}. Pour l'obtenir à l'état pur, il a été transformé en semicarbazone et celle-ci décomposée ensuite par chauffage au bain-marie avec de l'acide sulfurique étendu. On obtient ainsi une cétone bouillant à point fixe à 164° à la pression atmosphérique, et que l'analyse montre être une cétone non saturée en C^8. Quant au liquide huileux difficilement entraînable, il bout vers 150° sous 10^{mm} et sa composition

répond sensiblement à celle de la cétone non saturée, ce qui permet de le considérer comme un polymère de cette dernière.

Méthyl-3-heptène-3-one-5. — Liquide à odeur agréable, quoique légèrement piquante, bouillant à 164° sous la pression atmosphérique.

Analyse. — Subst. : 1775; CO^2 : 4052; H^2O : 1790. C pour 100 : 76,08; H pour 100 : 11,28; calculé : 76,19 et 11,11.

Semicarbazone. — Ce dérivé s'obtient très aisément par action du chlorhydrate de semicarbazide sur la cétone, en présence d'acétate de sodium. Il cristallise dans l'alcool aqueux en paillettes brillantes qui fondent à 159°.

Analyse. — Subst. : 887; N : 17^{cm^3},1 (9° sous 748^{mm}). N pour 100 : 22,95; calculé : 22,95.

REMARQUE AU SUJET DE LA PRÉPARATION DE L'ÉTHER β-ÉTHOXYCROTONIQUE.

Le meilleur procédé de préparation consiste à faire réagir l'éther orthoformique sur l'acétylacétate d'éthyle en présence d'un agent de condensation. M. Claisen [1] emploie le chlorure d'acétyle, mais il est beaucoup plus commode et avantageux d'avoir recours à l'acide sulfurique. Dans le mélange d'éther acétylacétique et d'éther orthoformique, on verse quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le liquide brunit et, en même temps, il se produit un échauffement assez considérable. On laisse reposer 24 heures, puis on sature l'acide sulfurique par un léger excès de quinoléine et l'on distille. On recueille d'abord du formiate d'éthyle, puis l'éther éthoxycrotonique distille et cristallise immédiatement. Le rendement est sensiblement quantitatif.

---

[1] *Berichte*, t. XXVIII, p. 662.

PRÉPARATION DES CÉTONES NON SATURÉES AU MOYEN DES DÉRIVÉS ORGANOMÉTALLIQUES MIXTES DU ZINC. PRÉPARATION D'UNE CÉTONE NON SATURÉE αβ, NON SUBSTITUÉE EN β.

Nous avons employé comme matière première l'acide α-éthylhydracrylique. L'éther correspondant s'obtient aisément en condensant le bromobutyrate d'éthyle avec le trioxyméthylène en présence du zinc ([1]). Après saponification de l'éther et dessiccation complète de l'acide, on dissout celui-ci dans l'éther absolu et l'on ajoute un excès de chlorure d'acétyle ($1^{mol},5$ à 2^{mol}). On chauffe d'abord doucement au bain-marie à reflux, lorsque la première réaction est terminée, puis finalement au bain-marie dans le vide. Le résidu constitue l'acide acétoxylé qui est liquide, et qu'on transforme directement en chlorure en le chauffant doucement au bain-marie, à reflux, vers 60°, avec un léger excès (20 pour 100) de chlorure de thionyle. Lorsque le dégagement gazeux a cessé, on chauffe vers 30° au bain-marie dans le vide, jusqu'à ce que le vide soit devenu très bon. Le chlorure de thionyle en excès est alors éliminé et le chlorure d'acide reste comme résidu. Ce chlorure s'altère notablement par distillation ; aussi est-il préférable de ne pas le distiller et de l'employer brut. On le dissout dans son volume de toluène et on le verse goutte à goutte dans l'iodure de zinc-éthyle, ce dernier étant employé en excès (25 pour 100). La réaction s'effectue en plongeant le ballon dans l'eau additionnée de glace, en ayant soin que la température ne s'élève pas au-dessus d'une vingtaine de degrés, mais aussi sans refroidir trop énergiquement. On laisse ensuite dans l'eau glacée jusqu'à ce que toute odeur de chlorure d'acide ait disparu, puis on décompose par l'eau en évitant tout échauffement. On dissout le léger précipité d'oxyde de zinc en ajoutant un peu d'acide sul-

---

([1]) E.-E. Blaise et A. Luttringer, *Bull. Soc. ch.*, t. XXXIII, p. 760.

furique étendu et l'on décante. Il suffit alors de laver la solution toluénique avec une solution saturée de sulfate d'ammoniaque pour éliminer toute trace de zinc, puis à l'eau, au bicarbonate de potasse, à l'eau une dernière fois, et de sécher sur le sulfate de sodium anhydre. Après élimination du toluène au bain-marie dans le vide, le résidu est fractionné dans le vide. On obtient de premier jet la cétone acétoxylée pure, et avec un rendement de 75 à 80 pour 100. Il est à remarquer que, lorsqu'on n'emploie pas un excès suffisant de chlorure d'acétyle lors de la transformation de l'acide-alcool en éther acétique, il se forme un composé résultant de l'éthérification de la fonction alcoolique d'une molécule par la fonction acide d'une autre molécule. Celui-ci, transformé en chlorure d'acide en même temps que l'acide normalement acétoxylé, conduit finalement au composé cétonique correspondant qu'on retrouve dans les produits supérieurs lors de la distillation de la cétone acétoxylée.

Acétoxyméthylhexanone

$$CH^3 - CO - O - CH^2 - CH(C^2H^5) - CO - C^2H^5.$$

— Liquide peu odorant, bouillant à 102° sous 12^{mm}.

Analyse. — Subst. : 2078; CO^2 : 4750; H^2O : 1735. C pour 100 : 62,34; H pour 100 : 9,34; calculé pour $C^9H^{16}O^3$: 62,76 et 9,37.

Dans une opération, nous avons obtenu, à côté de cette cétone, le composé

$$\begin{aligned} &CH^3 - CO - O - CH^2 - CH(C^2H^5) - \\ &\quad - CO - O - CH^2 - CH(C^2H^5) - CO - C^2H^5, \end{aligned}$$

dont nous venons d'indiquer le mode de formation. Ce corps bout à 172° sous 10^{mm}. Il a donné à l'analyse les résultats suivants : Subst. : 1960; CO^2 : 4398; H^2O : 1558. C pour 100 : 61,20; H pour 100 : 8,89; calculé pour $O^{14}H^{24}O^5$: 61,76 et 8,82.

Sa constitution est établie par ce fait que, saponifié, il donne de l'acide éthylhydracrylique et de la méthylène-hexanone.

Méthylène-3-hexanone-4

$$CH^2 = C(C^2H^5) - CO - C^2H^5.$$

— C'est la cétone non saturée correspondant à la cétone acétoxylée précédente, et elle avait été déjà obtenue par M. Luttringer. Elle constitue un liquide incolore à odeur forte et légèrement piquante. Elle bout à 137° à la pression ordinaire.

Analyse. — Subst. : 1835; CO^2 : 5035; H^2O : 1795. C pour 100 : 74,83; H pour 100 : 10,94; calculé pour $C^7H^{12}O$: 74,97 et 10,78.

La semicarbazone dérivée de cette cétone cristallise bien dans l'alcool et fond à 153°.

Analyse. — Subst. : 940; N : 20^{cm^3},2 à 90° sous 735^{mm}. N pour 100 : 25,16; calculé pour $C^8H^{15}ON^3$: 24,89.

PRÉPARATION D'UNE CÉTONE NON SATURÉE αβ, MONOSUBSTITUÉE EN β.

Cette préparation est calquée sur la précédente. Nous avons pris comme matière première l'α-éthyl-β-oxybutyrate d'éthyle obtenu par condensation du bromobutyrate d'éthyle avec l'aldéhyde ordinaire, en présence du zinc.

Éthanoate de l'éthyl-3-hexanol-2-one-4

$$CH^3 - CH(O - CO - CH^3) - CH(C^2H^5) - CO - C^2H^5.$$

— Ce corps s'obtient par action du chlorure α-éthyl-β-acétoxybutyrique sur l'iodure de zinc-éthyle. Il bout à 102° sous 12^{mm} et nous a donné les résultats analytiques suivants : Subst. : 1846; CO^2 : 4358; H^2O : 1619. C pour 100 : 64,39; H pour 100 : 9,81; calculé pour $C^{10}H^{18}O^3$: 64,52 et 9,68.

Éthyl-3-hexène-2-one-4. — Cette cétone non saturée a

déjà été obtenue par nous en déshydratant le produit de l'action de l'éthéroiodure de magnésium-éthyle sur l'éther semi-orthoxalique. On l'obtient également dans d'excellentes conditions de rendement en traitant la cétone acétoxylée par la potasse et en se conformant aux indications qui ont été données dans la partie générale. Sa constitution est la suivante :

$$CH^3 - CH = C(C^2H^5) - CO - C^2H^5.$$

C'est un liquide mobile, à odeur pénétrante et légèrement piquante, bouillant à 167° sous la pression atmosphérique.

Analyse. — Subst. : 1543; CO^2 : 4304; H^2O : 1543. C pour 100 : 76,07; H pour 11,19; calculé pour $C^8H^{14}O$: 76,19 et 11,11.

Semicarbazone. — Elle se précipite au bout de quelque temps, quand on verse 1^mol^ de cétone non saturée dans une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide additionnée d'acétate de soude.

Ce corps cristallise bien dans l'alcool aqueux et fond vers 178° en se décomposant.

Analyse. — Subst. : 0932; N : $18^{cm^3},7$ à 15° sous 736^{mm}. N pour 100 : 23,03; calculé pour $C^9H^{17}ON^3$: 22,95.

PRÉPARATION DES CÉTONES NON SATURÉES $\alpha\beta$, DISUBSTITUÉES EN β.

Méthyl-2-hexène-2-one-4

$$CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = CH - CO - C^2H^5.$$

— Cette cétone se forme avec un excellent rendement en faisant réagir le chlorure de diméthylacryle sur l'iodure de zinc-éthyle. C'est un liquide mobile à odeur à la fois agréable et légèrement piquante, bouillant à 148° sous la pression atmosphérique.

Analyse. — Subst. : 1201 ; CO^2 : 3293 ; H^2O : 1168. C pour 100 : 74,78 ; H pour 100 : 10,88 ; calculé pour $C^7H^{12}O$: 75,0 et 10,78.

Semicarbazone. — Ce dérivé se forme très facilement en opérant dans les conditions habituelles. On le purifie par cristallisation dans l'alcool étendu et il fond à 162°.

Analyse. — Subst. : 947 ; N : 20^{cm^3},6 à 16° sous 735^{mm}. N pour 100 : 24,85 ; calculé pour $C^8H^{15}ON^3$: 24,85.

Méthyl-2-éthyl-3-hexène-2-one-4. — La matière première pour la préparation de cette cétone est l'α-éthyl-β-oxyisovalérate d'éthyle.

Nous avons obtenu cet éther en condensant l'acétone avec le bromobutyrate d'éthyle en présence de zinc et dans les conditions qui ont été indiquées par nous dans des Mémoires antérieurs.

L'α-éthyl-β-oxyisovalérate d'éthyle

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow \\ CH^3 \nearrow \end{matrix} C(OH) - \underset{\substack{| \\ C^2H^5}}{C} - CO^2 - C^2H^5$$

constitue un liquide visqueux bouillant à 84° sous 9^{mm}.

Analyse. — Subst. : 1392 ; CO^2 : 3160 ; H^2O : 1320. C pour 100 : 61,91 ; H pour 100 : 10,60 ; calculé pour $C^9H^{18}O^{12}$: 62,1 et 10,3.

L'acide correspondant, obtenu par saponification, cristallise au bout de quelques jours et se laisse purifier aisément par cristallisation dans le benzène. On obtient ainsi un corps parfaitement blanc, fondant à 73°.

Analyse. — Subst. : 2200 ; CO^2 : 4618 ; H^2O : 1903. C pour 100 : 57,25 ; H pour 100 : 9,67 ; calculé pour $C^7H^{14}O^3$: 57,5 et 9,6.

Pour passer à l'acide non saturé, nous sommes partis de l'éther éthyloxyisovalérique que nous avons déshydraté de la manière suivante. On prend un poids d'anhydride phosphorique égal à la moitié du poids de l'éther à déshy-

drater, et on le met en suspension dans un poids double de benzène sec. On ajoute alors peu à peu, mais assez rapidement l'éther et l'on agite énergiquement. Il suffit ensuite de chauffer au bain d'huile. Le benzène passe d'abord et ensuite l'éther non saturé. L'α-éthyl-ββ-diméthylacrylate d'éthyle est ensuite purifié par distillation. C'est un liquide à odeur assez agréable, bouillant à 167° sous la pression atmosphérique. Il est accompagné d'une petite quantité d'un éther bouillant vers 175° et qui constitue probablement un isomère.

Analyse. — Subst. : 1716; CO^2 : 4346; H^2O : 1594. C pour 100 : 69,07; H pour 100 : 10,39; calculé pour $C^9H^{16}O^2$: 69,2 et 10,3.

L'acide α-éthyl-ββ-diméthylacrylique s'obtient en saponifiant l'éther précédent:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C = C(C^2H^5) - CO^2H.$$

Cet acide est liquide et bout à 100° sous 10^{mm}.

Analyse. — Subst. : 1536; CO^2 : 3690; H^2O : 1301. C pour 100 : 65,52; H pour 100 : 9,47; calculé pour $C^7H^{12}O^2$: 65,6 et 9,4.

La transformation de l'acide en chlorure s'effectue très aisément par action du chlorure de thionyle ou du trichlorure de phosphore. Le chlorure bout à 49° sous 13^{mm}. En traitant ce chlorure par l'iodure de zinc-éthyle, on obtient la méthyl-2-éthyl-3-hexène-2-one-4 :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C = C(C^2H^5) - CO - C^2H^5$$

avec un rendement de 80 pour 100.

Cette cétone constitue un liquide mobile bouillant à 164° et possédant une odeur légèrement piquante.

Analyse. — Subst. : 1501; CO^2 : 4233; H^2O : 1530.

C pour 100 : 76,91; H pour 100 : 11,41; calculé pour $C^9H^{16}O$: 77,1 et 11,4.

La semicarbazone correspondante, préparée en milieu hydroalcoolique, cristallise bien dans l'alcool étendu et fond à 117°.

Analyse. — Subst. : 1092; N : 20$^{cm^3}$,6 à 17° sous 735^{mm}. N pour 100 : 21,47; calculé pour $C^{10}H^{19}ON^3$: 21,32.

Nous nous bornons à donner ici les exemples précédents de l'application de la méthode que nous avons indiquée. Nous ajouterons seulement que nous avons eu l'occasion de l'appliquer à d'autres cas assez nombreux, mais qui, faisant partie de recherches spéciales, seront publiés en même temps que celles-ci. Les résultats ont d'ailleurs été toujours très satisfaisants.

(*Institut chimique de Nancy.*)

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XV (8e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XV DE LA 8e SÉRIE.

Le Gérant : Gauthier-Villars.

40370 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.

8me SÉRIE. DÉCEMBRE 1908.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

HALLER, LIPPMANN.

HUITIÈME SÉRIE.

T. XV. — DÉCEMBRE 1908.

PARIS,

MASSON ET Cie, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain, 120.

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1908

Ce Recueil paraît tous les mois.

Les **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** forment depuis la *quatrième série* (1864) des séries décennales.

Il est fait, pour chaque série, une *Table analytique* spéciale.

La *huitième Série* a commencé avec l'année 1904.

CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent le *premier* de chaque mois avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris	30 fr.
France et Algérie	34
Union postale	36
Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale, selon les tarifs.	

PRIX DES COLLECTIONS.

1re Série (1789-1815), 2e Série (1816-1840) (*rares*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

3e Série (1841-1863) *avec les Tables*	400 fr.
4e Série (1864-1873) *avec la Table*	308
5e Série (1874-1883) *avec la Table*	310
6e Série (1884-1893) *avec la Table*	310
7e Série (1894-1903) *avec la Table*	310

AVIS IMPORTANT.

Par suite d'un accord intervenu entre la *Commission des Annales de Chimie* et les Éditeurs, MM. Masson et Cie mettent à la disposition des savants, des Bibliothèques et autres Établissements publics, quelques exemplaires de la QUATRIÈME et de la CINQUIÈME SÉRIE, prises ensemble, au prix de *quatre cents francs*, Tables comprises (au lieu de 618fr, achetées séparément).

« IL N'EST VENDU SÉPARÉMENT AUCUN VOLUME OU ANNÉE DES SÉRIES ANTÉRIEURES A LA SIXIÈME. » La sixième et la septième série sont vendues par années séparées, au prix de 30 francs par année.

Prix des Tables vendues séparément :

3e Série, 2e volume seulement (tomes XXXI à LXIX)	10 fr.
4e Série, 1 volume	8
5e Série, 1 volume	10
6e Série, 1 volume	10
7e Série, 1 volume	(*Sous presse.*)

Les auteurs des Mémoires reçoivent gratuitement 50 ti[rages] à part avec la pagination des ANNALES. Ils ne peuven[t] faire tirer un plus grand nombre, même à leurs frais, [s]i lorsqu'il s'agit de thèse. En aucun cas, les tirages à par[t] peuvent être mis dans le commerce.

TABLE DES MATIÈRES.

DÉCEMBRE 1908

40870 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.